

# Monographien

## über

# angewandte Elektrochemie

unter Mitwirkung von

Dr. E. Abel, Privatdozent an der Technischen Hochschule, Wien. — E. G. Acheson, Präsident der International Acheson Graphite Co., Niagara-Falls N. Y. — Dr. H. Alexander, Chemiker, Berlin. — Dr. P. Askenasy, Direktor des Konsortiums für elektrochemische Industrie, Nürnberg. — H. Becker, Herausgeber von „L'Industrie électrochimique“, Paris. — Anson G. Betts, Elektrometallurg, Troy, N.Y. — Geheimer Regierungs-Rat Dr. W. Borchers, Professor an der Technischen Hochschule, Aachen. — J. Brönn, Chemiker, Berlin-Wilmersdorf. — D. Chieraviglio, Ingenieur, Durango, Mexiko. — Geheimer Regierungs-Rat Dr. A. Classen, Professor an der Technischen Hochschule, Aachen. — Sh. Cowper-Coles, Elektrochemiker, London. — Dr. F. Dieffenbach, Professor an der Technischen Hochschule, Darmstadt. — Dr. J. Ephraim, Chemiker und Patentanwalt, Berlin. — Dr. G. Erlwein, Chefchemiker der Siemens & Halske A.-G., Berlin. — Dr. P. Ferchland, Berlin. — A. J. Fitz-Gerald, Niagara-Falls, New York. — H. Gall, Direktor der Société d'Electrochimie, Paris. — G. Gin, Elektrometallurg, Paris. — Dr. Ing. F. E. Günther, Hütten-Ingenieur, Aachen. — Dr. F. Haber, Professor an der Technischen Hochschule, Karlsruhe. — Dr. C. Häussermann, Professor an der Technischen Hochschule, Stuttgart. — Dr. G. Hausdorff, vereideter Chemiker, Essen. — Dr. M. Huth, Chemiker der Siemens & Halske A. G., Berlin. — J. B. C. Kershaw, F. I. C. Elektrochemiker, London. — Staatsrat A. Krakau, Professor am elektrotechn. Institut, St. Petersburg. — Dr. H. Landolt, Direktor der Gesellschaft für elektrochem. Industrie, Turgi. — Dr. M. Le Blanc, Professor an der Techn. Hochschule, Karlsruhe. — Dr. R. Lorenz, Professor am eidgen. Polytechnikum, Zürich. — Dr. R. Lucion, Direktor von Solvay & Co., Brüssel. — Dr. Ing. O. v. Miller, Kgl. Baurat, München. — A. Minet, Herausgeber von „L'Electrochimie“, Paris. — Dr. A. Miolati, Professor am Kgl. italienischen Gewerbemuseum, Turin. — Reg.-Rat A. Nettel, Mitglied des Patentamtes, Berlin. — Dr. B. Neumann, Professor an der Techn. Hochschule, Darmstadt. — Dr. K. Norden, Ingenieur, Berlin. — H. Nissensohn, Direktor bei der Aktien-Gesellschaft zu Stolberg und in Westfalen, Stolberg. — Dr. W. Palmaer, Professor an der Technischen Hochschule, Stockholm. — Dr. F. Peters, Dozent an der Königl. Bergakademie, Berlin. — Dr. W. Pfanhauser, Fabrikant, Wien. — Dr. P. Rehländer, Chemiker, Berlin-Halensee. — Dr. J. W. Richards, Professor an der Lehigh-University, Bethlehem, Pa. — A. J. Rossi, Elektrometallurg, New York. — Dr. Ing. M. Schlötter, Chemiker, Bernburg. — E. Stassano, Elektrochemiker, Rom. — Titus Ulke, Elektrometallurg und Hütteningenieur, New York. — M. v. Uslar, Dipl. Hütteningenieur der Siemens & Halske A. G., Berlin. — Dr. J. Zellner, Professor an der Staatsgewerbeschule, Bielitz. — Dr. Th. Zettel, Elektrochemiker, Wien

und anderer Fachgenossen

herausgegeben

von

**Viktor Engelhardt,**

Oberingenieur und Chefchemiker der Siemens & Halske A. G., Berlin.

**XXIII. Band.**

Halle a. S.

Druck und Verlag von Wilhelm Knapp.

1906.

Elektrolytische  
Alkalichloridzerlegung  
mit  
flüssigen Metallkathoden.

Von

Dr. R. Luegion.

Mit 181 in den Text gedruckten Abbildungen und 7 Tabellen.

---

Halle a. S.

Druck und Verlag von Wilhelm Knapp.  
1906.

1234

681.357

Nor. 23

## Vorwort.

Die vorliegende Arbeit soll nur eine Zusammenstellung der Patente sein, welche auf dem Gebiet der elektrolytischen Alkalizersetzung mit flüssigen Metallkathoden entnommen wurden, und hat der Verfasser die Unterlagen hierzu aus der vorhandenen chemischen und elektrochemischen Literatur herausgesucht. Ein kritisches Urteil über die einzelnen Patente vom eigenen Standpunkt oder auf Grund der Besprechungen Dritter zu geben, erschien überflüssig, da die Praxis dieses Urteil durch Aufnahme einiger weniger Verfahren, die dann später auch ausführlicher besprochen werden, ja schon gefällt hat. Die Zusammenstellung soll also in erster Linie durch Wiedergabe des bisher bekannten in zusammenhängender Form den Fachgenossen ihre Arbeiten und Untersuchungen erleichtern. Der Inhalt der Patente ist teils wörtlich, teils im Auszug einerseits nach den amtlichen Veröffentlichungen der Patentbehörden Deutschlands, Englands, Frankreichs u. s. w. wiedergegeben, anderseits dienten diesem Zweck die zahlreichen, in den Fachzeitschriften zerstreuten Veröffentlichungen. Da die Literatur zahlreiche Wiederholungen aufweist, war es nicht notwendig, dieselbe in vollem Umfang anzuführen. Die meisten Auszüge sind, ausser dem deutschen Patentblatt und dem Patent Office Journal dem früher von Nernst und Borchers, jetzt von Danneel herausgegebenen vortrefflichen „Jahrbuch für Elektrochemie“ entnommen. Ausserdem sind noch benutzt worden: „Zeitschrift für Elektrochemie“, „Zeitschrift für angewandte Chemie“, „Dingleys polytechnisches Journal“, „Chemiker-Zeitung“, „Journal of the Society of Chemical Industry“, „London Electrician“, „Moniteur Quesneville“, „L'Eclairage électrique“, „Die Fabrikation

der Bleichmaterialien“ von Hölbling und die „Elektrolytische Soda-fabrikation“ von Lunge.

Der grösste Vorzug einer Arbeit von den Zielen der vorliegenden wäre Vollständigkeit. Der Verfasser ist sich wohl bewusst, dass er diese nicht in vollem Umfang erreicht haben wird; die vergleichende Zusammenstellung sämtlicher Patente aller Industrieländer hätte wohl einen, kaum zu bewältigenden Arbeitsaufwand erfordert, und hätte der Verfasser zu diesem Zweck im Besitz sämtlicher amtlichen Patentsammlungen sein müssen. Wohl hofft aber der Verfasser, dass bezüglich Deutschland, England, Frankreich, Belgien und der Vereinigten Staaten von Nordamerika keine wesentlichen Lücken vorhanden sein dürfen.

**Dr. R. Lucion.**

## Inhaltsverzeichnis.

	Seite
<b>Vorwort . . . . .</b>	<b>V</b>
<b>I. Abschnitt. Verfahren mit Quecksilberkathode . . . . .</b>	<b>I</b>
I. Kapitel. Theorie der Elektrolyse von Alkalichloriden mit Quecksilberkathode . . . . .	3
II. Kapitel. Praktische Schwierigkeiten und Allgemeines .	8
a) Die Anoden . . . . .	10
a) Kohlenanoden . . . . .	10
b) Platinanoden . . . . .	13
c) Elektroden aus platiniertem Platin . . . . .	15
b) Einfluss der Verunreinigungen des Salzes . . . . .	17
c) Verluste an Quecksilber . . . . .	18
d) Explosions . . . . .	20
e) Verhalten des Amalgams. — Verdickung und Oxydation des Quecksilbers . . . . .	21
f) Zerstörung des Konstruktionsmaterials . . . . .	22
g) Ausbeute und Stromdichten . . . . .	23
h) Besondere Eigenschaften des Chlors . . . . .	29
i) Die Zerlegung von Chlorkalium . . . . .	31
III. Kapitel. Beschreibung der patentierten Verfahren in alphabetischer Reihenfolge . . . . .	34
1. Alsberge . . . . .	34
2. Anderson . . . . .	38
3. Arlt . . . . .	40
4. Atkins und Applegarth . . . . .	42
5. Barsano . . . . .	44
6. Bell . . . . .	44
7. Boult (American Alkali Co.) . . . . .	53
8. Brunel . . . . .	53
9. Castner . . . . .	54
10. Côte und Pierron . . . . .	64
11. Corrado . . . . .	67
12. Crudo und Bisazza . . . . .	68
13. Despeissis . . . . .	68
14. Donkin . . . . .	70
15. Entz . . . . .	71
16. Edser . . . . .	71
17. Graham . . . . .	72
18. Greenwood . . . . .	72
19. Gilmour . . . . .	73
20. Griesheim-Elektron . . . . .	75
21. Grognot . . . . .	76
22. Gurwitsch . . . . .	76
23. Hermite und Dubosc . . . . .	79

	Seite
24. Kellner . . . . .	82
25. Kelly . . . . .	98
26. Kynaston . . . . .	100
27. Koch . . . . .	101
28. La Cour und Rink . . . . .	104
29. Le Sueur . . . . .	106
30. Litzelmann und Tailfer . . . . .	107
31. Mactear . . . . .	108
32. Michel, Wilhelm und Richard . . . . .	108
33. Müller . . . . .	109
34. Nashola Co. . . . .	111
35. Noble und Merry . . . . .	112
36. Nolf . . . . .	113
37. Reed . . . . .	117
38. Rhodin . . . . .	119
39. Richardson . . . . .	122
40. Roepper . . . . .	123
41. de Romani . . . . .	123
42. Rosenbaum . . . . .	124
43. Sinding-Larsen . . . . .	126
44. Solvay . . . . .	132
45. Störmer . . . . .	136
46. Thomson (Lord Kelvin) . . . . .	139
47. Truesdell . . . . .	141
48. Vautin . . . . .	141
49. Wildermann . . . . .	142
50. Wilson . . . . .	147
<b>IV. Kapitel. Geschichtliches . . . . .</b>	<b>148</b>
<b>V. Kapitel. Herstellungskosten . . . . .</b>	<b>158</b>
a) Allgemeines . . . . .	158
b) Kalkulation Häussermann . . . . .	163
c) Kalkulation Borchers . . . . .	169
Bestehende Betriebe . . . . .	170
<b>VI. Kapitel. Tabellen zum I. Abschnitt . . . . .</b>	<b>175</b>
Leitvermögen von $KCl$ und $NaCl$ . . . . .	175
Spezifische Gewichte von $KCl$ - und $NaCl$ -Lösungen . . . . .	177
<b>II. Abschnitt. Verfahren mit geschmolzenen Metallkathoden . . . . .</b>	<b>179</b>
I. Kapitel. Allgemeines . . . . .	181
II. Kapitel. Praktische Schwierigkeiten . . . . .	182
III. Kapitel. Beschreibung der patentierten Verfahren in alphabetischer Reihenfolge . . . . .	184
1. Acker . . . . .	184
2. Ashcroft . . . . .	190
3. Blackmore . . . . .	191
4. Hulin . . . . .	191
5. Raschen und United Alkali Co. . . . .	193
6. Vautin . . . . .	193
IV. Kapitel. Resultate . . . . .	195
<b>Namenverzeichnis . . . . .</b>	<b>205</b>

## I. Abschnitt.

# Verfahren mit Quecksilberkathode.

---

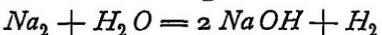


## I. Kapitel.

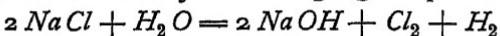
# Theorie der Elektrolyse von Alkalichloriden mit Quecksilberkathode.

Schickt man den elektrischen Strom durch eine Chlornatriumlösung, so wandern die Chlorionen zur Anode, die Natriumionen zur Kathode.

Trifft man nun im elektrolytischen Trog keine besonderen Massnahmen, so tritt, nachdem metallisches Natrium bei Gegenwart von Wasser nicht bestehen kann, eine sekundäre Reaktion auf, welche entsprechend der Gleichung



in einer Bildung von Natriumhydrat unter Wasserstoffentwicklung besteht. Der gesamte elektrolytische Vorgang entspricht der Gleichung



und erfordert

$$96510 + 68360 - 111810 = 53060 \text{ g/cal}^1),$$

welche nach bekannten Grundsätzen einer Zersetzungsspannung von 2,3 Volt entsprechen<sup>2)</sup>.

---

1) Siehe Öttel: Zur Elektrolyse der Alkalichloride; „Chem. Ztg.“ 1894, Nr. 5, S. 69.

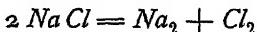
2) Das Faradaysche Gesetz lautet in der ihm von Helmholtz gegebenen Fassung: Die gleiche Strommenge macht in den verschiedenen Elektrolyten gleich viele Valenzen frei. Anderseits erfordert bekanntlich die Zerlegung eines Grammäquivalents irgend eines Elektrolyten 96540 Coulomb. Wir benötigen daher für rund 53100 g/cal  $53100 \times 4,183 = 222117$  Joules. Es sind daher 222117 Volt-Coulomb = 96540 · E, oder  $E = 2,3$  Volt. Diese Berechnungsart ist für die Bedürfnisse der Praxis genügend genau. Man begnügt sich in der Regel damit, die in den thermochemischen Tabellen angegebenen grossen Kalorien durch 23 zu dividieren, was auf dasselbe wie oben herauskommt, wo wir die Gramm-Kalorien mit  $\frac{4,183}{96540}$  multipliziert haben.

Für ganz genaue Berechnungen muss die Temperatur und der Druck berücksichtigt werden, unter dem die Gase sich infolge der Oberflächenspannung entwickeln.

Schaltet man zwischen Anode und Kathode kein Diaphragma ein, so tritt eine weitere sekundäre Reaktion auf, indem das Chlor sich mit dem Ätznatron je nach der herrschenden Konzentration und Temperatur zu Hypochlorit, bezw. Chlorat verbindet.

Werden aber Anode und Kathode durch ein Diaphragma getrennt oder verhindert man die Diffusion durch Heranziehung der Dichtenunterschiede (siehe z. B. das Aussiger Glockenverfahren), so erhält man an der Anode Chlorgas, an der Kathode eine mehr oder weniger Ätznatron enthaltende Chlornatriumlösung. Es gibt nun entsprechende technische Mittel, um aus dieser gemischten Kathodenlauge ein genügend chlornatriumfreies Ätznatron für technische Zwecke zu gewinnen, doch sind diese Reinigungsverfahren ziemlich umständlich.

Anders verlaufen die elektrolytischen Vorgänge, wenn man nicht in wässriger Lösung arbeitet, sondern sich der geschmolzenen Alkalichloride bedient. Entsprechend der Gleichung



erhält man dann an der Kathode Natriummetall und erfordert dieser Vorgang 96200 g/cal, entsprechend einer Zersetzungsspannung von 4,16 Volt. Das Natrium könnte gesammelt und später, unter Wärme-Entwicklung, in Hydrat umgesetzt werden. Dieses Verfahren bildet die Grundlage der im zweiten Teile dieser Monographie beschriebenen Methoden. Die technische Durchführung derselben bot jedoch lange Zeit derartige Schwierigkeiten, dass man zunächst zu einem anderen Mittel griff, um die sekundäre Reaktion des Natriums auf das Wasser des Elektrolyten zu verhindern, bezw. diese Reaktion von dem eigentlichen Zersetzungsvorgang zu trennen.

Dieses Ziel wurde durch die Anwendung des Quecksilbers als Kathodenmaterial erreicht, und kann man auf diesem Wege vollständig chlornatriumfreie und stark konzentrierte kaustische Laugen erhalten.

Zur einfachen Demonstration des Vorganges kann der nachstehende Versuch dienen: In ein Glasgefäß giessen wir eine wässrige Chlornatriumlösung und auf den Boden eine Schicht Quecksilber, welche wir mit dem negativen Pole einer Stromquelle von mindestens 3,2 Volt Spannung verbinden. Als positiver Pol dient ein in den Elektrolyten hineinragender Platindraht. Bei Stromschluss entwickelt sich sofort am Platindraht Chlor, während die entsprechende Natriummenge sich mit dem Quecksilber amalgamiert. Führen wir den Versuch genügend lange Zeit weiter, so kann das Natriumamalgam an der Kathode so reich an Natrium

werden, dass es nicht mehr fliest. Man kann jedoch den Versuch viel früher unterbrechen, die Chlornatriumlösung abziehen und durch Wasser ersetzen. Wird der Strom unterbrochen, so steigen vom Kathodenquecksilber zahlreiche Blasen von Wasserstoff auf, und das Wasser wird vom gebildeten Natronhydrat alkalisch. Die Zersetzung wird eine bedeutend lebhaftere, wenn man den früher als Anode verwendeten Platindraht mit dem Quecksilber metallisch leitend verbindet. Die Zersetzung geht dann in einem kurz geschlossenen Primärelement vor sich. Der im vorstehenden beschriebene Versuch bildet die Grundlage sämtlicher Quecksilberverfahren.

In der Praxis sind die Vorgänge natürlich nicht in dieser einfachen Weise durchführbar, da man die Kontinuität der einzelnen Operationen sichern und Manipulationen mit dem Quecksilber so viel als möglich vermeiden muss. Diese Erfordernisse der Praxis führten die ursprünglichen Erfinder des Verfahrens, Castner und Kellner, zu besonderen Apparatentypen und Schaltungsarten, über welche viel geschrieben worden ist. V. Engelhardt hat gelegentlich eines Vortrages vor dem Niederösterreichischen Gewerbeverein ein sehr klares Schema gegeben, welches den Anteil der genannten beiden Erfinder klar beleuchtet<sup>1)</sup>. Diesen Ausführungen sind jedoch noch einige Bemerkungen hinzuzufügen.

Wir wollen sämtliche Apparatenformen und Schaltungsarten auf die gleiche, schematische Tropfform zurückführen und annehmen, dass ein flaches Gefäss, welches am Boden mit einer Quecksilberschicht bedeckt ist, durch eine, nicht bis zum Boden reichende, doch in das Quecksilber tauchende Scheidewand in nur zwei Räume geteilt ist, von welchen der eine die Chlornatriumlösung, der andere die Natronlauge aufzunehmen hat. Durch den Schlitz unter der Scheidewand bleibt die Kontinuität der am Boden befindlichen Quecksilberschicht erhalten.

Wird das ganze Verfahren in zwei Phasen geteilt, so erhalten wir die in Fig. 2 dargestellte Anordnung, in welcher A die Anode, C die in das Quecksilber tauchende Kathode bezeichnet, während in der Laugenabteilung das Amalgam durch die Kurzschlussleitung EGF mit der Zusatzelektrode verbunden ist.

Bei dieser Anordnung ist die Laugenzelle sozusagen unabhängig und tritt keine Wiedergewinnung von Energie ein. Es müssen an der Chlorzelle mindestens 3,2 Volt zur Verfügung stehen,

1) Siehe „Jahrbuch der Elektrochemie“ 1897, S. 272.

obgleich das Endresultat, Ätznatron und Chlor, theoretisch nur 2,3 Volt erfordert. Dies erklärt sich daraus, dass die gesamte Energie des kurzgeschlossenen Amalgamelementes in Form von Wärme verloren geht. Diese Schaltungsweise bildet die wichtigste Grundlage der Kellnerschen Patente.

Die Castner geschützte Anordnung, welche in Fig. 1 schematisch wiedergegeben ist, ermöglicht hingegen die Wiedergewinnung jener Energiemenge, welche erforderlich war, um in

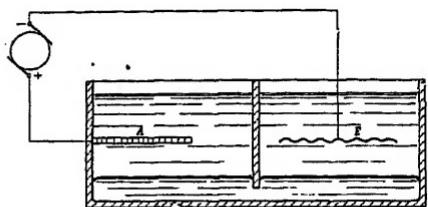


Fig. 1.

der Zersetzungszelle das später in Ätznatron überzuführende Natrium abzuscheiden. In diesem Falle ist die Stromquelle an die in der Chlor-kammer befindliche Anode A und an die Kathode E in der Laugenkammer angeschlossen,

während das Quecksilber in keiner metallisch leitenden Verbindung mit der Stromquelle steht, sondern bipolar wirkt, d. h. in der Chlor-kammer als Kathode und in der Laugenkammer als Anode dient.

Auf den ersten Blick scheint diese Schaltungsweise die viel vorteilhaftere zu sein. Sie hat jedoch einen grossen Nachteil,

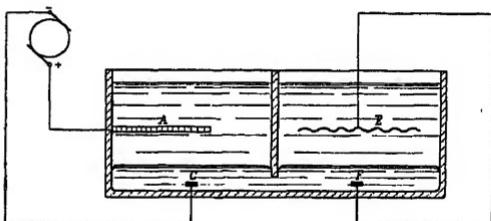


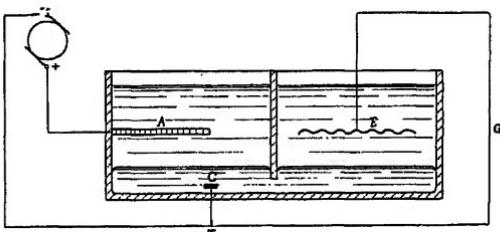
Fig. 2.

welcher verhindert, sie ohne weiteres in der Praxis anzuwenden. Bei dieser Castnerschen Anordnung geht der ganze Strom der Dynamomaschine durch die Laugenkammer. Bleibt nun aus irgend einer

Ursache die Amalgabildung aus, so wirkt das Quecksilber im Laugenraum trotzdem weiter als Anode, der Sauerstoff geht infolge Abwesenheit von Natrium an das Quecksilber und die Oxydation des letzteren ruft schwere Störungen hervor. Nun ist ein gewisser Mangel an Natrium in der Praxis nicht zu vermeiden. Theoretisch soll allerdings im Chlorraum so viel Natrium als Amalgam abgeschieden werden, als in der Laugenzelle in Hydrat übergeführt wird. Nun ist es aber im technischen Betriebe nicht zu vermeiden, dass ein kleiner Bruchteil des im Chlorraum schon abgeschiedenen Natriums sich mit dem mit Chlor gesättigten Elektrolyten der Chlorzelle wieder umsetzt, so dass wir dadurch einen Fehlbetrag an

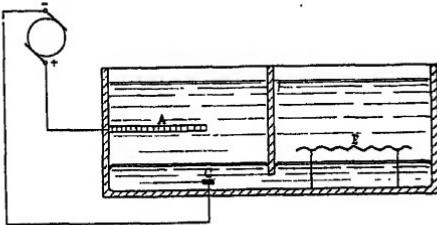
Natrium erhalten. Diesem Übelstande hat nun Castner entweder in der Weise abgeholfen, dass er ausser der Hauptdynamo- eine kleine Zusatzmaschine anwandte, welche nur für die Chlorzelle arbeitete oder dass er beim Arbeiten mit einer einzigen Maschine durch kurze Zeit (etwa 10 Prozent) der Arbeitsdauer unter Verzichtleistung auf die Energie des Amalgamelementes mit der in Fig. 2 angegebenen Schaltungsweise den Prozess betrieb.

Doch auch diese Auswege sind mit Schwierigkeiten verbunden, wenn man die Apparate in Serie schalten muss, wie es die Bedürfnisse der Praxis gewöhnlich vorschreiben. Castner ersann daher die in Fig. 3



dargestellte Schaltungsweise, welche von dem Schema in Fig. 2 nur wenig abzuweichen scheint. Die von *E* ausgehende Verbindungleitung mündet nicht schon direkt in der Laugenkammer (Fig. 2, *F*), sondern ist an das Quecksilber erst bei *TC* angeschlossen. Dadurch kann man einen ganz wesentlichen Unterschied hervorrufen.

Solange die Verbindung *TC* nur einen sehr geringen, zu vernachlässigenden elektrischen Widerstand hat, arbeitet der Apparat, wie in Fig. 2 dargestellt ist, mit einem unabhängigen Amalgamelement. Bei normalem Betriebe muss die Wirkung



der Dynamomaschine jener des Amalgamelements überlegen sein, und zwar um jenen Betrag, den die Rückzersetzung des Amalgams in der Chlorzelle ausmacht. Jeder weitere Überschuss würde ja Natrium im Quecksilber anhäufen und das Amalgam immer dickflüssiger machen. Es geht also in diesem Falle der Überschuss des Dynamostromes durch die Verbindung *TC*, und zwar in der Richtung von *C* nach *T*.

Sollte hingegen durch einen Zufall die Wirkung der Dynamomaschine unter die des Amalgamelementes sinken, so würden wir die Stromrichtung von *T* nach *C* erhalten. Ist kein Natrium vorhanden, so geht der ganze Dynamostrom durch *TC* und ist keine

Oxydation des Quecksilbers möglich. In keinem Falle wird aber die Ausgiebigkeit des Amalgamelementes von der Dynamo beeinflusst.

Weist hingegen der Leiter  $TC$  einen merklichen elektrischen Widerstand auf, so wird das Amalgamelement von der Dynamomaschine abhängig und kann seine Wirkungsweise so ändern, dass es, anstatt einen stromliefernden Teil der Apparatur zu bilden, zur elektrolytischen Zelle wird, so dass die Oxydation des Natriums erzwungen wird, ohne dass man jedoch Oxydation des Quecksilbers zu befürchten hätte.

Endlich zeigt noch Fig. 4 eine konstruktiv abweichende Form des Kurzschlusses im Amalgamelement. Der Kurzschluss ist nicht aussen, sondern direkt in der Lauge angebracht. Diese Schaltung ist ohne weitere Erklärung verständlich.

---

## II. Kapitel.

### **Praktische Schwierigkeiten und Allgemeines.**

---

Die Einfachheit der elektrolytischen Chloralkalizersetzung und die direkte Gewinnung von Ätznatron und Chlor, welche auf chemischem Wege nur indirekt erlangt werden können, mussten sofort dazu führen, dass die praktische Durchführung versucht wurde, um so mehr, als das Fehlen jedes Rückstandes oder Nebenproduktes und die Wahrscheinlichkeit einer theoretischen Ausbeute auf dem Papier einen sehr günstigen Herstellungspreis ergaben. Aber sobald versucht wurde, aus dem Laboratorium in die Praxis überzugehen, häuften sich die Schwierigkeiten speziell bezüglich der Kontinuität des Verfahrens. Zunächst verrieten die Graphitelektroden, welche im Laboratorium gut aushielten, weil man da nach Stunden und nicht nach Wochen und Monaten zählt, offbare Ermüdung, die Flüssigkeiten wurden braun, nach und nach fiel die Kohle in Stücke, welche Kurzschlüsse hervorriefen und Unterhaltungskosten verursachten, die durch Verluste aller Art verschlimmert wurden, welche durch das Öffnen und Leeren der Apparate entstanden. Die Verbindung der Anoden mit den Stromquellen bot auch viele Schwierigkeiten, endlich auch die Anwendung des Quecksilbers. Das Natriumamalgam wird schnell dick, sowie es nur wenig angereichert wird. Es mussten daher kontinuierlich wirkende Apparate mit Zirkulation

hergestellt werden. Nun aber zirkuliert das dicke Quecksilber nicht mehr; es verursacht Kurzschlüsse, verbindet sich mit den stets in der Praxis vorkommenden Verunreinigungen und bildet ebenso unangenehme wie kostspielige Rückstände. Anderseits wurde das Quecksilber durch die Zirkulation zu Schaum und schwamm auf dem Wasser oder es sickerte durch die kleinsten Fugen. Ferner wurde beobachtet, dass die Stoffe, welche dem Quecksilber und dem Ätznatron widerstehen, von dem Amalgam allmählich angegriffen



Fig. 5.

werden, und viele mit grossen Kosten aufgestellte Apparate waren nach einigen Monaten unbrauchbar. Chlor übt gleichfalls auf die Dauer eine Wirkung aus, die Versuche von einigen Tagen nicht ahnen lassen, und es kam zu sehr ernsten Enttäuschungen, welche noch durch unerklärliche Explosionen verschlimmert wurden, bei welchen plötzlich die Apparate zersprangen und dadurch schon einem verfrühten Ende entgegen gingen. Statt der theoretischen Ausbeute wurde oft weniger als die Hälfte erzielt, und es drängte sich daher zunächst die Notwendigkeit auf, reine Salze zu verwenden, die viel teurer sind als die Handelsprodukte, und ferner den Betrieb genau zu überwachen.

Zu allen diesen Ursachen, welche die Betriebskosten schwer belasten, gesellt sich noch als letzte der Übelstand der notwendigen grossen Flächen hinzu. Will man nicht Spannungen verwenden, die wegen der erforderlichen Energiemenge unannehmbar sind, so erfordert die in der Praxis nötige Stromdichte für die elektrolytischen Apparate eine Oberfläche von ungefähr 100 qm auf jede täglich produzierte Tonne Ätnatron, endlich eine Menge kleiner Apparate, wie in einem vergrösserten Laboratorium.

Zum Beweis hierfür geben wir in Fig. 5 eine Ansicht der Anlage in Osternienburg wieder.

Schliesslich wurde veröffentlicht, dass der elektrolytische Chlorkalk wegen der besonderen wirksameren Eigenschaften des so erhaltenen Chlors sich nicht gut hielte. Wir werden kurz jeden dieser Gesichtspunkte in einem besonderen Abschnitte nachstehend behandeln, ehe wir zur Beschreibung der gesamten patentierten Apparatentypen übergehen.

### a) Die Anoden.

#### a) Kohlenanoden.

Die verhältnismässig rasche Zerstörung der Kohlen bei der Elektrolyse wässriger Lösungen und die dadurch bedingte Verunreinigung des Elektrolyten in den Anodenräumen haben zu vielfachen Versuchen geführt, möglichst widerstandsfähige Kohlen herzustellen. Ein wichtiger Fortschritt wurde 1893 durch die Erfindung von Girard und Street gemacht, die Kohle im Lichtbogen in Graphit überzuführen, wodurch ihre Dichte und Leitfähigkeit ganz erheblich zunimmt. Die Kohle wird zuerst auf gewöhnliche Weise gebrannt und sodann in einem eigenen Ofen in einer indifferenten Atmosphäre der Hitze des elektrischen Lichtbogens ausgesetzt<sup>1)</sup>.

Einen weiteren wesentlichen Fortschritt bedeuten die Arbeiten Achesons über Umwandlung amorpher Kohle in Graphit durch Widerstandserhitzung und intermediäre Carbidbildung. Der elektrische Leitungswiderstand einer Elektrode aus Achesonschem Graphit beträgt 0,000320 Ohm pro Kubikzoll; bevor diese Elektrode nach dem Achesonschen Verfahren in Graphit umgewandelt worden war, betrug der gleiche Widerstand nach den Messungen von C. M. Lincoln 0,00124 Ohm. Professor Foerster in Dresden hat vergleichende Versuche mit verschiedenen Elektrodenformen

1) Siehe Zellner, „Zeitschr. f. Elektrochemie“, Bd. 7, S. 517.

bei der Elektrolyse von Natriumchloridlösungen ohne Scheidewände angestellt, deren Ergebnisse in folgender Tabelle zusammengestellt sind.

Tabelle I.

Nr.	Bezeichnung der Kohle	Volumen der Poren im Ver- gleich zu dem Gesamt- volumen in Prozent	Prozent- gehalt an Asche	Bruchteil des Anoden- stromes, der angewandt wurde für	
				Erzeugung aktiven Sauerstoffs in Prozent	Zerstörung der Kohlen- anode in Prozent
1	Graphit von der International Acheson Company . . .	22,9	0,8	69	7,5
2	Graphit von der Carbone-Gesellschaft, Paris . . .	23,2	3,0	54	16
3	Retortenkohle, sehr dicht und von blätteriger Struktur . .	11,2	0,4	63	12
4	Retortenkohle, dicht und feinkörnig . . .	12,6	2,3	52	24
5	Retortenkohle, weniger dicht .	18,3	0,8	—	—
6	Künstliche Kohlenanode, weich, aus einem Haas-Öttelschen Bleichapparat . . .	22,2	1,8	61	20
7	Künstliche Kohlenanode, sehr feinkörnig (ConradtsKronen-kohle) . . .	21,1	2,3	56	27
8	Künstliche Kohlenanode, ausnahmsweise hart .	—	6,1	45	31
9	Künstliche Kohlenanode, sehr hart, von Lessing . . .	22,5	1,1	46	37
10	Künstliche Kohlenanode, weich und leicht zu bearbeiten .	27,8	4,2	44	41

Wir bemerken jedoch, dass obige Daten auf die Elektrolyse mit Quecksilberkathode nicht vollständig anwendbar sind, da bei diesem Verfahren das Auftreten von Hypochloriten im Zersetzungsräum vermieden wird.

Über die Verwendung von Kohlenanoden sind verschiedene Arbeiten erschienen, so von Foerster und Jorre („Zeitschr. f. anorg. Chemie“, Bd. 23, S. 204) und von L. Sproesser („Zeitschr. f. Elektrochemie“, Bd. 7, S. 987, 1012, 1071, 1083). Letzterer Veröffentlichung entnehmen wir folgende Bemerkungen:

Von einer mechanischen Zerstörung der Kohlen durch sprengende Gase kann man nur in beschränktem Sinne reden, d. h. die Gasentwicklung im Innern der Kohle vermag erst dann schädlich zu werden, wenn der Zusammenhang der Kohle durch einen chemischen Angriff gelockert ist. Dann allerdings fallen die ihrer Unterlage beraubten Kohlenpartikel infolge ihres Gewichts und der Gasentwicklung vollends ab.

Als Ergebnis der bisherigen Versuche finden wir: Der Angriff der Kohlen bei der Chloralkali-Elektrolyse beruht im wesentlichen auf einer Oxydation. Nur ausnahmsweise findet bei einzelnen Kohlen eine teilweise Chlorierung statt, der aber für die Zerstörung der Kohle keine grössere Bedeutung zukommt. Das Hauptprodukt bei der Oxydation der Kohle ist Kohlensäure.

Neben dem Verlust durch verbrannte Kohle tritt noch ein Verlust durch unverändert abfallende Kohle auf, der bei einzelnen Kohlen einen erheblichen Umfang erreicht und den chemischen Verlust übertreffen kann.

Zwischen dem Verhalten der Kohlen bei der Alkalichlorid-Elektrolyse ohne und mit Diaphragma besteht im allgemeinen eine gewisse Übereinstimmung.

Beim Diaphragmenprozess ist die Kohlensäure nicht alleiniges Oxydationsprodukt der Kohle, sondern es treten noch andere Produkte auf, die zweifellos in braunfärbenden Verbindungen zu suchen sind. Die Kohlensäure bildet aber gleichfalls das Hauptprodukt bei der Oxydation.

Zellner, wie Winteler hatten früher schon hervorgehoben, dass eine gewisse Beziehung zwischen der Porosität der Kohlen und ihrer Güte zu bestehen scheine und dass geringe Porosität im allgemeinen günstig sei. Diese Beobachtung wird auch durch Versuche des Verfassers bestätigt, indem die Retortenkohlen, welche die geringste Porosität aufweisen, sich bei der Chloridelektrolyse im allgemeinen auch am besten bewähren. Doch ist es nicht möglich, die Güte der Kohlen nach ihrer Porosität allein zu beurteilen, da auch grössere Abweichungen von der Regel vorkommen.

Die allgemeinen Bedingungen, unter denen die Kohlen bei ihrer Anwendung zur Chloridelektrolyse am meisten geschont werden, sind hohe Chloridkonzentration, niedrige Temperatur und hohe Stromdichte.

Hohe Chloridkonzentration ist nötig, damit dem Strom zur Entladung stets die der Kohle ungefährlichen und auch die Höhe der Stromausbeute bestimmenden  $Cl^-$ -Ionen in genügender Menge zur Verfügung stehen. Niedrige Temperatur erschwert die Hydroxylentladung aus dem Wasser und verlangsamt die Reaktion des Sauerstoffes auf Kohle. Hohe Stromdichte setzt ebenfalls die Hydroxylentladung herab.

Gleich notwendig ist für alle Zweige der technischen Chloridelektrolyse die Verwendung einer möglichst dichten Kohle, da eine

solche die höchste Stromausbeute und den geringsten Kohlenverbrauch aufweist, zumal, wenn zugleich durch hinreichende Härte der mechanische Zerfall möglichst eingeschränkt wird.

Beim Quecksilberverfahren bedingt Kohle die Möglichkeit der Chlorknallgasbildung (siehe unter „Explosionen“, Seite 20).

### β) Platinanoden.

Da trotz aller Verbesserungen die Kohlenanoden sich noch ziemlich schnell abnutzen und zum Zweck ihrer Erneuerung das teilweise Auseinandernehmen der elektrolytischen Zellen nötig ist, so ist versucht worden, diese Kosten und Verluste durch den Gebrauch von Platin, sei es in Form von Drähten oder von Blech, zu vermeiden, was natürlich ein grösseres Anlagekapital erfordert.

Dieses Metall wird so dünn gearbeitet, dass es trotz seines hohen Preises in dieser Form anwendbar scheint, da es als Anodenmaterial praktisch so gut wie absolut unangreifbar ist. Es kommt noch hinzu, dass seine Abfälle fast ihren vollen Wert behalten. Über die Form der Platinelektroden ist wenig bekannt.

Kellners deutsches Patent Nr. 85818 vom 14. April 1895 beschreibt eine Anordnung der Platindrähte, welche auf den vorliegenden Fall nicht anwendbar zu sein scheint. Sein englisches Patent Nr. 22207 aus dem Jahre 1895 beschreibt dünne, mit Seitenflügeln versehene Platinröhren, welche an einer massiven Metallseele befestigt sind, durch die der Strom zugeführt wird. Das letzte englische Patent, Nr. 16057 vom Jahre 1896, beschreibt auf einem isolierenden Ständer befestigte Platinblätter. Das Verbinden der Platindrähte oder -blätter mit den Hauptleitern bietet besondere Schwierigkeiten, denn kein anderes Metall darf in die mit Chlor gefüllte Anodenkammer eingeführt werden: es ist also nötig, dass das Platin so aus der Kammer geführt wird, dass keine Undichtigkeit entsteht und mit den Kupferdrähten mittels eines abnehmbaren Kontaktes verknüpft ist, welch letzterer jedoch in guter elektrischer Verbindung bleiben muss, trotz des unvermeidlichen Entweichens von Chlor, Lauge und Sole, sowie trotz der Dünne, in welcher das kostbare Metall aus Sparsamkeitsrücksichten angewendet werden muss. Heraeus (D. R.-P. Nr. 132588 vom 22. März 1901 und Nr. 138537 vom 13. Juni 1901) hat eine Anode hergestellt, die diesen Zweck durch ein wahres Kunststück erreicht. Sie hat die Form eines Ruders, dessen Stange eine geschlossene Glasmöhre und dessen Schaufel ein dünnes Platinblatt ist. Sechs Kupferdrähte von zunehmender Länge dringen in das Innere des

Glases, der erste bis zum oberen, der letzte bis zum unteren Ende der Schaufel. Am Ende jedes Kupferdrahtes ist kreuzförmig ein dünner Platindraht angebracht, welcher durch das Glas mittels einer verschmolzenen Öffnung geht und den Strom nach dem Metallblatt befördert, an welches er auch kreuzweise geschweisst ist<sup>1)</sup>.

Ferner liegt über den gleichen Gegenstand ein sinnreicher Vorschlag von Nettl (D. R.-P. Nr. 125822 vom Jahre 1900) vor, nach welchem ganz dünne Platinfolie in ein, auf der einen Seite der Länge nach aufgeschlitztes Glasrohr eingeklemmt wird und innerhalb des Rohres der weitere Kontakt mit der Stromzuführung und die Isolierung desselben durchgeführt wird (siehe Fig. 7).

Nach Störmer erhält man haltbare Anoden für die Elektrolyse von Salzlösungen, wenn man gut leitende Kohlenstäbe mit

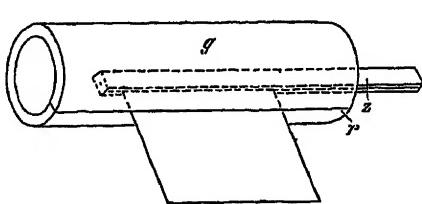


Fig. 6.

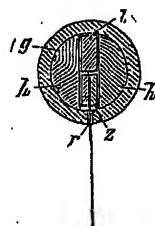


Fig. 7.

einem ganz dünnen Platinblech umwickelt (Engl. Patent Nr. 14393 vom Jahre 1896).

Durch zahlreiche Versuche hat Kellner nun nachgewiesen, dass die Stromdichte leichter erhöht und geregt werden kann, wenn man das Elektrodenmaterial in Form von spitzen oder kantigen Körpern, statt, wie allgemein üblich, mit möglichst glatten Flächen verwendet. Er hat ferner als wichtig erkannt, die Spitzen und Kanten so anzuordnen, dass die von ihnen ausgehenden Kraftlinien, wenn auf eine Ebene projiziert, nicht zusammenfallen. Das praktische Ergebnis dieser Entdeckung ist eine wesentliche Ersparnis an Elektrodenmaterial bei hohen Stromdichten gegenüber den Plattenelektroden. Ebenso wurde beobachtet, dass gewisse Nebenreaktionen, z. B. Reduktionen durch Wasserstoff und dergleichen in diesem Falle wesentlich eingeschränkt werden.

Die Unangreifbarkeit von Platinelektroden gegen das entstehende Chlor ist keine absolute, aber die des Platiniridiums ist.

1) 1 qm Fläche an solchen Elektroden wiegt nur 100 g. Die Konstruktion zeigt Fig. 6.

eine vorzügliche. Denso hat besondere Versuche angestellt (siehe „Zeitschr. f. Elektrochemie“ 1902, Seite 147). Hier sind seine Schlussfolgerungen:

„Die bis zu der ausserordentlich geringen Dicke von 0,007 mm ausgewalzten Platiniridiumelektroden weisen auch bei langer Beanspruchung und den stärksten, bei der Chloralkali-Elektrolyse auftretenden Angriffen eine derartige chemische Widerstandsfähigkeit auf, dass ihrer Anwendung in der technischen Chloralkali-Elektrolyse in dieser Hinsicht keine Bedenken entgegenstehen.“

### γ) Elektroden aus platiniertem Platin.

Diese Abart von Elektroden ist von Foerster und Müller untersucht worden. Das wichtigste Ergebnis ist die Feststellung der Tatsache, dass bei der Chloralkali-Elektrolyse das Anodenpotential sehr verschieden ist, ob man mit glatter oder platinierter Elektrode arbeitet. Der Grund liegt darin, dass an blanken Elektroden viel leichter Übersättigungserscheinungen auftreten als an platinierteren, so dass die Verwendung blanker Elektroden einen grossen Energieverbrauch bedeutet, ein für die Technik wichtiger Befund. Während der Elektrolyse findet ein grosser Unterschied in der Anodenspannung statt, der bei verschiedenen Elektrolyten verschieden ist.

Vor der Bunsen-Gesellschaft hat Professor Foerster nach der „Zeitschr. f. Elektrochemie“, Bd. 8, Nr. 31, vom 31. Juli 1902, Seite 515 ff., einen längeren Vortrag über diese Frage gehalten, den wir ganz kurz zusammenfassen wollen:

Nach einigen historischen Notizen betont Redner den Einfluss der Art der Platinierung auf den Gang der Erscheinungen und beschreibt das Verfahren von Lummer und Kurlbaum. Er prüft sodann die Wirkung einer platinierteren Anode auf den Gang der Elektrolyse neutraler Alkalichloridlösungen, mit oder ohne Chromatzusatz. Zwölf Tabellen und zwei Diagramme zeigen, dass entgegen der Ansicht von Lorenz und Wehrlein, wenn auch die Platinierung der Anode eine Spannungsverminderung um mehr als 0,5 Volt ergibt, die Chloratbildung mit derselben Stromausbeute wie an glatter Anode erfolgt. Von Einfluss ist die Platinierung der Anode nur auf die der Chloratbildung vorausgehenden elektrolytischen Vorgänge. Dabei tritt auf das deutlichste wieder der schon so oft betonte Zusammenhang hervor, welcher zwischen der anodischen Sauerstoffentwicklung und dem Übergang des Hypochlorits in Chlorat besteht.

Sodann wird festgestellt, dass der katalytische Einfluss des Platinschwarz auf die Sauerstoffentwicklung an platinierter Anode und auf die Chloratbildung äusserst gering ist.

Um die Spannungserniedrigung zu prüfen, werden gleichzeitig mit glatten und platinierter Anoden bei gleicher Stromstärke, gleicher Temperatur und gleichem Elektrolyten Versuche angestellt. In zehn Tabellen und zwei Diagrammen werden die mit Chlornatriumlösung früher erzielten Resultate auf Schwefelsäure und Natronlauge angewendet, mit einigen Ausnahmen, die von der Art des Elektrolyten herrühren.

Es folgt sodann eine Untersuchung über die elektrolytischen Erscheinungen an platinierter und glatter Anode.

Die durch den Gebrauch einer platinierter Anode verursachte Spannungserniedrigung beträgt durchschnittlich bei der Stromdichte 0,067 Amp./qcm

nach 8 Amp.-Stunden für Schwefelsäure . . . 0,46 Volt,

      8     "     "     Natronlauge . . . 0,755 "

      10    "     "     Chlornatriumlösung 0,82 "

Endlich wird die Frage erörtert, worauf der Spannungsunterschied an glatter und platinierter Anode beruht. Bei früheren Bearbeitungen dieser Frage ist mehrfach die Ansicht geäussert worden, dass die Platinierung einer glatten Elektrodenfläche lediglich eine sehr starke Vergrösserung derselben bedeute, dass also an platinierter Anode eine viel kleinere Stromdichte herrsche, mithin viel geringere Konzentrationsänderungen in der umgebenden Lauge eintreten, als wenn die gleiche Anode eine glatte Oberfläche besäße.

Man könnte geneigt sein, aus dieser an sich nicht unbegründeten Vorstellung die Bedeutung des in Rede stehenden Spannungsunterschiedes zu folgern. Allein, die einfache Überlegung, dass dann z. B. ein Spannungsanstieg von 0,6 Volt an glatter Anode eine etwa  $10^{10}$  fach geringere Konzentration eines einwertigen Ions als an platinierter Anode voraussetzen müsste, führt zu dem Schluss, dass nur ein Teil, und zwar vermutlich nur ein kleiner Teil, des Unterschiedes im Potential an glatter und platinierter Anode auf besonders starke Konzentrationsänderungen an jener zurückführbar sein dürfte. Die Versuche bestätigen diese Schlussfolgerungen und lehren, dass dieser Spannungsunterschied erst in dem Augenblick hervortritt, in welchem an der Anode Sauerstoffgas zu entweichen beginnt.

Die von Caspari und Helmholtz über diesen Gegenstand aufgestellten Hypothesen werden erwähnt, worauf eine Theorie der Elektrolyse neutraler Chlornatriumlösungen an glatter und platinierter Anode entwickelt wird.

### b) Einfluss der Verunreinigungen des Salzes.

Die verschiedenen Kochsalzarten, die man sich in der Industrie verschaffen kann, sind kein reines Chlornatrium und, wie zu erwarten, üben die das Salz begleitenden Magnesium- und Calciumverbindungen einen für die Ausbeute schädlichen Einfluss bei der Elektrolyse aus.

W. J. Walker und C. J. Paterson haben darüber Versuche angestellt und fassen ihre Resultate in folgender Weise zusammen<sup>1)</sup>:

Der für die Versuche verwendete Apparat besteht aus einer, in ihrem unteren Teil mit einem Kautschukpfropfen geschlossenen Glaszelle, durch welche zwei Platindrähte gehen, deren einer unmittelbar über dem Pfropfen endet und mit einer als Kathode dienenden Quecksilberschicht bedeckt ist, während der zweite längere in einer Glasküvette eingeschlossen ist und in eine Platinanode endet. Der obere Teil der Zelle trägt ein Kapillarrohr, durch welches die während der Elektrolyse entwickelten Gase durch Heben eines mit dem Apparate kommunizierenden Gefäßes in eine Gaspipette übergeführt werden können. Die Zelle enthielt 200 ccm Salzlösung und wurde je 15 Minuten mit einem Strom von 0,5 Amp. betrieben. Während der Elektrolyse war die Zelle mit einem dunklen Tuch bedeckt, um die Verbindung des Wasserstoffes mit dem Chlor zu verhindern. Die Gase zogen durch die Gaspipette, das Chlor wurde mittels einer 25 prozentigen Ätznatronlösung, der Sauerstoff durch pyrogallussaures Kali entfernt und der verbleibende Wasserstoff als Massstab für den Ätznatronverlust während eines Versuches genommen. Die Stromdichte betrug 15 Amp. pro Quadratdecimeter.

Mit reinstem Salz und gewöhnlichem Kochsalz betrug der Verlust nur 1,6 Prozent.

Das Hinzufügen von geringen Mengen Chlorkalium, Chlorcalcium, schwefelsaurem Magnesium und Eisenchlorür liess die

1) Siehe „Transactions Amer. El. Chem. Soc.“ 1903, S. 185 bis 194; „Journ. Soc. Chem. Ind.“, Bd. 22, Nr. 16, S. 949.

Verluste zwischen 0,0 und 2,5 Prozent schwanken. Das Hinzufügen von schwefelsaurem Nickel oder salpetersaurem Kobalt in geringer Menge (etwa 1 : 10000) gab zwischen 1,5 und 35,8 Prozent schwankende Verluste.

Wenn man jedoch eine kleine Menge Eisensalz einer Lösung hinzufügt, welche Spuren von Calcium und Magnesium enthält, so sind die Verluste gross, zwischen 10,4 und 50,7 Prozent. Während dieser Versuche entwickelte sich Wasserstoff intermittierend an der Quecksilberkathode, und diese bedeckte sich mit einem festen Niederschlag. Die Eisensalze bringen eine ähnliche Wirkung in Gegenwart von Calcium oder Magnesium hervor, aber der Verlust ist nur ein Zehntel des durch die gleichzeitige Gegenwart von Calcium und Magnesium hervorgerufenen.

Nickel gibt ähnliche Resultate. Mehrere unter streng analogen Bedingungen mit Eisen und Nickel angestellte Experimente gaben abweichende Resultate, die noch nicht haben erklärt werden können.

Das bei Gebrauch von chemisch reinem Salz gebildete Amalgam gab kein Zeichen sofortiger Zersetzung bei Unterbrechung des Stromes. In Gegenwart von Eisen und Nickel begann die Zersetzung sofort und war bei Nickel sehr schnell. Der Amalgam bildungsapparat muss folglich eisensalzfrei gehalten werden.

In der Praxis meidet man die Sulfate beim Gebrauch von Kohlenelektroden, weil die letzteren vom Sauerstoff angegriffen werden. In den Mathieson-Alkaliwerken werden die Sulfate durch intermittierende Fällung jeweils eines Teiles der genannten Lösung mit Chlorbaryum entfernt.

Die Magnesiasalze vermindern die Ausbeute. Chlorat in kleinen Mengen scheint nicht schädlich zu sein. Schwefelsaurer Kalk ist nur dann hinderlich, wenn die Sättigung so weit geht, dass er in den Leitungen und an den Elektroden zum Kristallisieren kommt.

Gröbere Verunreinigungen, wie Kohlenstücke u. s. w., sind sehr schädlich, weil sie auf dem Quecksilber schwimmen und Kurzschlüsse verursachen können.

### c) Verluste an Quecksilber.

In den ersten Anfängen der elektrolytischen Verfahren mit Quecksilberelektroden prophezeite man, dass dieselben durch sehr empfindliche Verluste an Quecksilber, nicht nur in pekuniärer,

sondern auch in hygienischer Hinsicht undurchführbar werden würden. Diese pessimistische Ansicht hat sich nicht bewahrheitet. Die Verluste durch Verflüchtigung sind vollständig ausgeschlossen, weil das Metall immer durch eine Flüssigkeitsschicht bedeckt ist und niemals in freier Luft arbeitet.

Die mechanischen Verluste waren anfangs ziemlich hoch, bis passende Apparate gefunden wurden, um das flüssige Metall in Zirkulation zu versetzen. Die gewöhnlichen Pumpen genügen zu diesem Zweck durchaus nicht. Castner hatte die eleganteste Lösung mit seinem Schaukelapparat gefunden, aus dem das Quecksilber niemals entweicht. Kellner hat pneumatische Apparate, andere haben Elevatoren angewandt. Diese Apparate müssen undurchlässig sein und ausserdem keinen Schaum bilden. Das Quecksilber hat in der Tat Neigung, eine Art sehr leichten Schaumes zu bilden, welcher bisweilen sogar auf dem Wasser schwimmt und dann sehr bald empfindliche Verluste verursacht. Obwohl das Quecksilber überall in die feinsten Poren der Apparate eindringt, handelt es sich bei der Erhaltung des Vorrates in einem Werke nur um einige Sorgfalt, um so mehr, als es aus den unvermeidlichen Rückständen durch einfache Destillation wieder-gewonnen werden kann.

Die Verluste durch Oxydation würden schwerer ins Gewicht fallen. In dem Kapitel über den theoretischen Teil dieser Verfahren haben wir gesehen, wie sie vermieden werden.

Der von Lunge angeführte 31. Alkalibericht (Seite 85) schätzt die Verluste an Quecksilber nach Castner auf 5 Prozent jährlich. Anderseits führt nach Rhodin (Vortrag, im „Journ. Soc. Chem. Ind.“, Bd. 21, S. 449) der Elektrolyt infolge seines Gehaltes an freiem Chlor stets eine gewisse Menge Quecksilber mit fort, welche bis zu 0,05 Prozent seines Salzgehaltes betragen kann. An einer anderen Stelle wird gesagt, dass 1 Pfund Quecksilber sich in der alkalischen Lösung auf 27500 Pfund erzeugtes Ätnatron löst. Bei dem angenommenen Kreislaufsystem wird der Elektrolyt alle vier bis sechs Wochen gewechselt. Der daraus sich ergebende Verlust an Quecksilber beläuft sich für diesen Zeitraum auf ungefähr 20 Pfund. Der Verlust an Quecksilber im Verhältnis zur Gesamtfabrikation kann also vom kaufmännischen Standpunkt vernachlässigt werden.

In hygienischer Hinsicht, hat Kellner die aus den Elektrolyseuren kommenden Gase durch einen Apparat ziehen lassen, der

mit Blattgold versehen war, das sich ja bekanntlich sehr leicht amalgamiert, und nach sehr langer Zeit hat sich auch nicht die geringste Spur von Quecksilber nachweisen lassen.

#### d) Explosionen.

Die elektrolytischen Zellen mit Quecksilberkathode sind einem Nachteil ausgesetzt, der nicht vorauszusehen war. Es entstehen nämlich bei denselben Explosionen, welche gefährlich werden könnten.

Zunächst wurden sie einer zufälligen Mischung von Chlor und Wasserstoff zugeschrieben, welche allerdings getrennt, aber doch in benachbarten Behältern produziert werden. Wenn eine solche Mischung zufällig entstehen kann, so genügt ein Funke oder ein Sonnenstrahl, um eine Explosion hervorzurufen.

Solche Explosionen scheinen jedoch auch unter Bedingungen aufzutreten, wo eine solche Mischung unmöglich war, d. h. wo das Amalgamelement und die Zersetzungszelle streng geschieden waren und auch jede Flamme fehlte. Jede Unregelmässigkeit in der Zirkulation des Quecksilbers oder dem Arbeiten des Zersetzungskörpers bedingt die Gefahr der Wasserstoffbildung in der Chlorkammer. Unter normalen Verhältnissen und bei regelmässigem Betriebe enthält das Chlor kaum 3 Prozent Wasserstoff. In der Amalgamabteilung entwickelt sich theoretisch reiner Wasserstoff, Luftzufluss ist aber unvermeidlich, so dass schliesslich diese Explosionen in einer Umgebung, in der aus so vielen Ursachen zufällig Funken entstehen können, durchaus nicht unerklärlich sind. Anderseits ist es nicht unmöglich, dass da, wo die Anoden aus Kohle sind, die Kondensationskraft dieses Körpers mitwirkt. In der „Zeitschrift für Elektrochemie“ (1901, S. 971) äussert sich L. Sprösser hierüber wie folgt:

Beim Quecksilerverfahren bringt Kohle die Möglichkeit der Chlorknallgasbildung. Je schlechter eine Kohle ist, um so mehr Salzsäure tritt an ihr auf, und die leichter entladbaren  $H^+$ -Ionen kommen neben  $K^+$  oder  $Na^+$  am Quecksilber zur Entladung. Die Gefahr, dass die Beimischung von Wasserstoff zum Anodengas einen Umfang annimmt, so dass Explosionen zu befürchten sind, muss wachsen, wenn die Bedingungen, unter denen man arbeitet, einen gesteigerten Angriff der Anodenkohlen erleichtern. Daher wird man, soweit solche Gesichtspunkte massgebend sind, lieber bei niederer, als bei höherer Temperatur arbeiten.

### e) Verhalten des Amalgams. — Verdickung und Oxydation des Quecksilbers.

Das Quecksilber bildet mit dem Natrium mehrere, wohldefinierte Amalgame, zum Teil unter ganz erheblichen, von Berthelot<sup>1)</sup> gemessener Wärmetönung.

Während man Blei elektrolytisch mit 4 Prozent Natrium (Acker) verbinden kann, kann man bei Quecksilber praktisch nicht über  $\frac{1}{2}$  Prozent gehen. Bei einem Gehalt von etwa 1 Prozent Alkalimetall ist das Alkaliamalgam bereits butterförmig; bei 2 Prozent fest. Wenn es auch für das Auge in wenig merklicher Weise dick geworden ist, hört es auf, regelmässig zu fliessen. Diese Verdickung erfolgt leicht an der Oberfläche, wo sich schwimmende Amalgaminseln bilden, welche das Niveau der Flüssigkeit überragen und schädliche Kontakte mit den Elektroden herbeiführen können. Das Amalgam ist wegen des in ihm enthaltenen Natriums chemisch sehr wirksam und greift auf die Dauer alle Stoffe an. Es amalgamiert die Metalle, welche normalerweise dem Quecksilber allein widerstehen. Diese Eigenschaft war schon in Donkins alten Patenten angegeben, der sie in der Metallurgie verwendete.

Man hat es in der Hand, das Quecksilber mit mehr oder weniger Natrium, je nach der Geschwindigkeit der Zirkulation, anzureichern, wenn die Stromstärke unveränderlich ist oder durch Änderung der Stromstärke, wenn die Zirkulationsgeschwindigkeit konstant ist.

Man kann 0,2 Prozent Natrium als Durchschnitt annehmen. Dies entspricht 2 kg Natrium per Quecksilbertonne. Wenn man anderseits berechnet, dass man 100 kg Natrium stündlich abscheiden muss, um 4 Tonnen Ätnatron täglich zu gewinnen, was annähernd die Leistung von 1000 PS. ist, so ist ersichtlich, dass 50 Tonnen Quecksilber stündlich in Zirkulation versetzt werden müssen.

In der Natronzelle bemüht man sich, den Natriumgehalt auf Null zu reduzieren, aber man muss sich oft damit begnügen, dies Resultat nur annähernd zu erreichen. Wenn gar kein Natrium mehr vorhanden ist, so läuft man Gefahr, dass das Quecksilber oxydiert wird, wenn nicht durch einen Kunstgriff der das Element durchfliessende Strom unter der das Wasser zersetzen Spannung gehalten wird oder auch das Element ganz unabhängig ist.

---

1) „Ann. chim. phys.“, Bd. 5, Nr. 18, S. 442; siehe auch über Amalgame: Haber und Sack, „Zeitschr. f. Elektrochemie“, Bd. 8, S. 250.

Es ist nicht wahrscheinlich, dass Natriumamalgam eine Lösung von einatomigem Natrium in Quecksilber ist, es ist eher eine Lösung von  $Hg_6 Na$  (1,88 Prozent) und  $Hg_5 Na$  (2,25 Prozent) in Quecksilber anzunehmen.

Flüssiges natriumarmes Amalgam bei Zimmertemperatur entwickelt unter Natronlauge sehr träge Wasserstoff. Berührt man dasselbe mit einem Eisenstab, so erscheint an diesem plötzlich Wasserstoff, das Amalgam wird auf der Oberfläche dadurch um etwa 0,5 Volt edler. Dadurch ändert sich die Oberflächenspannung, das Amalgam zieht sich zusammen. Daher kommt es, dass in den Zersetzungssapparaten der Gang des Quecksilberstromes verschieden ist, je nachdem derselbe als Element geschaltet ist oder nicht.

Die Badspannung steigt nach Castner-Kellners Angaben von 0,02 Volt für jedes  $\frac{1}{10}$  Prozent Natrium im Amalgam.

### f) Zerstörung des Konstruktionsmaterials.

Die Materialien, aus denen die elektrolytischen Zellen hergestellt werden, haben in der Praxis zu vielen Enttäuschungen Veranlassung gegeben.

Während im Laboratorium Glas allen Anforderungen genügt, hat es wegen seiner Zerbrechlichkeit, seiner Ausdehnbarkeit in der Hitze und der Notwendigkeit, Fugen anzubringen, in der Praxis aufgegeben werden müssen. Alle Kitte haben den Nachteil, dass sie die Flüssigkeiten und das Quecksilber beschmutzen. Vergebens hat man versucht, statt dessen Steingut zu verwenden. Dieses lässt sich nicht in genügend grossen und flachen Stücken brennen; es lässt sich nicht bearbeiten und dann kann das Montieren nicht präzis ausgeführt werden, was doch für eine regelmässige Zirkulation des Quecksilbers nötig ist; außerdem wird es vom Natrium angegriffen. Die Schwierigkeit wird noch dadurch vergrössert, dass die gewählten Materialien zugleich dem Quecksilber, dem Amalgam, dem mit Chlor gesättigten Salzwasser und dem freien Chlor widerstehen müssen, während sie in der Nebenabteilung dem Quecksilber, dem Amalgam und dem Ätnatron ausgesetzt sind. Zement wird von Chlor angegriffen.

Castners erste Apparate waren aus einem besonderen, aus einem amerikanischen Steinbruch stammenden Schiefer hergestellt und hielten sich die ersten Monate gut, zersetzen sich aber schliesslich, besonders als mit lauwarmen Flüssigkeiten gearbeitet wurde.

Kellner stellte seine Versuchsaufparate aus Zement, später aus Steingutplatten her. Das Ebonit widersteht lange, ist aber ungemein teuer. Gusseisen entspricht so ziemlich für die Laugen-zelle, aber nicht für den Elektrolyseur.

Kurz, kein Material ist in jeder Hinicht geeignet und hat unbegrenzte Widerstandskraft, und die Fabrikanten begnügen sich damit, dasjenige zu wählen, welches nach den angenommenen Anordnungen die wenigsten Nachteile bietet.

### g) Ausbeute und Stromdichten.

Wenn ein bestimmter Strom durch einen beliebigen Elektrolyten strömt, so erfolgt notwendigerweise nach Faradays Gesetz eine theoretische Ausbeute von 100 Prozent, wenn keine Störung durch sekundäre Reaktionen, Rückzersetzung, Verunreinigungen u. s. w. eintritt. Wenn dem in der Praxis nicht so ist, so müssen diese sekundären Verlustursachen, welche in jedem Falle, je nach der Anordnung des Apparates, der Reinheit der benutzten Rohmaterialien, der Umlaufsgeschwindigkeit, der Sättigung u. s. w. verschieden sind, näher untersucht werden. Störmer führt hierüber in „Nernsts Jahrbuch der Elektrochemie“ (Bd. 3, S. 275) folgendes aus: „Die bei der Verwendung von Quecksilber als Kathode in elektrolytischen Apparaten zur Spaltung von Alkalosalzen auftretenden Übelstände beruhen hauptsächlich darauf, dass das von dem Quecksilber aufgenommene Alkalimetall auf das Wasser der Salzlösung zurückreagiert und es zersetzt, wodurch grosse Energieverluste entstehen und auch andere Nachteile sich fühlbar machen (Bildung fremder Produkte u. s. w.). Diese Zurückwirkung des abgespaltenen Alkalimetalles auf das Wasser tritt sowohl ein, wenn das Quecksilber als fliessende, wie auch wenn es als ruhende Kathode angewendet wird. Im letzteren Falle ist das scheinbare Auftreten der erwähnten Zurückwirkung dem Umstände zuzuschreiben, dass sich das Quecksilber so stark mit Alkalimetall sättigt, dass sein Absorptionsvermögen zu sehr verringert wird; im ersten Falle kommt dazu noch der Umstand, dass das Quecksilber Tropfen von Wasser mit sich reisst, welche sogleich Zersetzung erleiden. Hieraus geht nun hervor, dass die Hauptschwierigkeit darin liegt, die Berührungsfläche zwischen Salzlösung und Quecksilber oder richtiger Quecksilberamalgam in Ruhe zu erhalten und gleichzeitig vorzubeugen, dass nicht zu viel Alkalimetall in der Berührungsfläche sich ansammle.“

Die Wirkung von sekundären Reaktionen und Rückzersetzung wird durch die Gegenwart von Wasserstoff im Chlor, welches eigentlich frei davon sein sollte, offenbar. In Sault Ste. Marie (Rhodin) waren durchschnittlich 3 Prozent Wasserstoff im Chlor enthalten.

Glaser hat im Laboratorium eine von ihm, nicht ganz zutreffend, als Solvay-Kellner-Verfahren bezeichnete Anordnung geprüft und berichtet darüber in der „Zeitschrift f. Elektrochemie“ (Nr. 32 vom 7. August 1902, S. 552 ff.) wie folgt: „Von einer Untersuchung des Amalgam-Zersetzungsverfahrens habe ich einstweilen abgesehen. Der Apparat, welcher im wesentlichen den

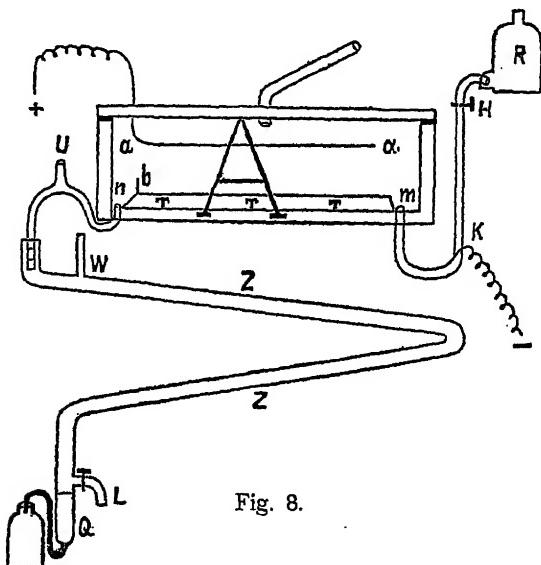


Fig. 8.

von Solvay gemachten Angaben entspricht, ist in Fig. 8 wiedergegeben. Als Elektrolysiergefäß diente ein Kasten  $\alpha$  aus Schwarzblech, welcher in seinem Innern mit einer Zementschicht von 2 bis 2,5 cm Dicke ausgekleidet war. Diese Zementschicht wurde mit dünnen, möglichst aneinander gepassten Glasplatten belegt, deren Fugen mit Zement gedichtet wurden. Die äussere Länge des Kastens betrug 49 cm, seine Breite 14,5 cm, seine Höhe 10 cm, während seine inneren Dimensionen sich entsprechend auf 44, 8,8 und 6 cm beliefen. In dem Gefäß und dem Zement war eine Anzahl Öffnungen angebracht, welche den elektrolytischen Vorgang im Innern zu beobachten gestatteten.

Rechts und links am Boden des Kastens bei  $m$  und  $n$  befanden sich zwei, 1 cm weite Löcher, welche zur Zu-, bzw.

Abführung des zirkulierenden Quecksilbers dienten. Der Boden selbst war seiner Länge nach trapezförmig ( $T$ ) um 2,5 cm erhöht. Auf der linken Seite von  $T$  war eine 2 mm hohe Barriere  $b$  angebracht, welche verhinderte, dass das bei  $m$  eintretende und  $T$  bedeckende Quecksilber direkt abfliessen konnte. Hierdurch wurde bewirkt, dass das Quecksilber von  $b$  bis zur rechten Seite des Gefäßes eine niedrige Schicht bildete und als Kathodenfläche stets zusammenhängend war. Hatte das fliessende Metall die Höhe der Barriere überschritten, so floss es schnell, ohne jedoch den Kontakt mit der Kathode zu verlieren, durch die Öffnung  $n$  ab, um zunächst in einen Überlauf  $U$  einzutreten, welcher das Niveau bei  $n$  zu regulieren gestattete. Die Schnelligkeit, mit welcher das Quecksilber fliessen sollte, wurde durch den Hahn  $H$  geregelt, welcher unterhalb der als Reservoir dienenden Flasche  $R$  angebracht war. Letztere trug eine Anzahl Marken und liess mit Hilfe derselben die Geschwindigkeit kontrollieren, mit welcher das Metall den Apparat durchfloss.

Der Deckel des Elektrolysiergefäßes, welcher ebenfalls mit Zement ausgekleidet war, besass vier Öffnungen, eine zur Einführung der Anode, eine zum Absaugen des Chlors, je eine für die Ab-, resp. Zuführung des Elektrolyten. Der Deckel konnte vermittelst Gummi-Einlage und Eisenbändern luftdicht auf den Kasten angepresst werden.

Die Zuführung des negativen Stromes geschah seitlich bei  $K$ . Das als Kathode dienende Quecksilber hatte eine Oberfläche von 330 qcm. Die Anode  $\alpha\alpha$  bestand aus einem Platiniridiumnetz in einer Länge von 35 cm und einer Breite von 6 cm. Die Gesamtausdehnung der Anode war demnach 210 qcm, während die Gesamt-oberfläche des Platiniridiums etwa 150 qcm betrug. Die Zufuhr des positiven Stromes nach dem Netz geschah durch Kupferdrähte, welche in eine Glasmöhre eingeschmolzen waren und an 24 Stellen den Strom an etwa 0,25 mm dicke, durch die Glaswände hindurchgehende Platiniridiumdrähte verteilte. Von diesen Drähten wurde der Strom dem Netz zugeführt. Die einzelnen Drähte des Netzes hatten selbst nur einen Querschnitt von 0,1 mm. Durch diese Stromverteilung wurde innerhalb des Netzes ein nur ganz unwesentlicher Potentialabfall erzielt.

Der ganze Kasten  $A$  ruhte auf vier eisernen Stützen, von je 22 cm Höhe, welche ihrerseits auf einem Holzbrett aufgeschraubt waren.

Da, wie erwähnt, auf eine Gewinnung der Alkalilauge verzichtet wurde, so habe ich das bei  $n$  abfliessende Amalgam direkt in titrierte Salzsäure übergeführt. Die Zersetzung des Amalgams geschah in der mehrfach gebogenen Röhre  $Z$ , welche, um einen möglichst langsamem Fluss desselben zu bewirken, nur sehr schwach gegen die Horizontale geneigt und zum Teil mit Glasstücken und Perlen angefüllt war. Bei  $W$  befand sich ein T-förmiges Einsatzrohr, welches den in  $Z$  entwickelten Wasserstoff entweichen liess. Das von dem Alkali befreite Quecksilber floss bei  $Q$  wieder ab und wurde in das Reservoir  $R$  zurückgeführt, während bei  $L$  die Salzsäure abgelassen und nach dem Ausspülen der Röhre und dem Auffüllen auf ein bestimmtes Volum titriert wurde.

Sämtliche Versuche wurden mit Chlorkalium angestellt, da dieses Salz nach den in der Technik gemachten Erfahrungen die einfachsten Verhältnisse zu bieten scheint. Als Elektrolyt diente eine 26 bis 30 volumprozentige Lösung. Um möglichst vergleichbare Resultate zu erhalten, wurde der Apparat vor jedem Versuche mit neuer Chlorkaliumlösung beschickt und die Elektrolyse jeweils auf die gleiche Zeitdauer ausgedehnt.

Über die bei den technischen Prozessen obwaltenden Spannungsverhältnisse ist bisher nichts Massgebendes bekannt geworden. Allerdings existieren einige wenige Angaben, die aber so allgemein gehalten sind, dass sich aus denselben nichts entnehmen lässt. Nachstehende Tabelle gibt uns eine Übersicht über die Stromdichten und die entsprechenden Spannungen. Die anodischen Stromdichten wurden auf die von dem Platiniridium eingenommene Oberfläche nach Abzug der Maschen bezogen.

Tabelle 2.

$D_A$ pro QuadratcentimeterOberfläche	$D_K$ pro QuadratcentimeterOberfläche	Volt zu Anfang der Elektrolyse	Volt nach 1 Stunde
0,005	0,0124	3,20	—
0,011	0,0050	3,25	—
0,017	0,0080	3,32	3,38
0,028	0,0130	3,45	3,85
0,065	0,0300	3,85	4,20
0,093	0,0410	4,20	4,58
0,110	0,0500	4,60	4,95
0,220	0,1000	5,15	5,60

Die vertikale Entfernung der Elektrolyten betrug 3,5 cm. Für eine 20 gewichts-, resp. 22,7 volumprozentige Chlorkaliumlösung berechnet sich bei einer durchschnittlichen Oberfläche der

Elektroden von 260 qcm der Widerstand nach den Tabellen von Kohlrausch zu rund 0,05 Ohm. Da man in der Technik nach den Angaben von Kellner („Bericht über den III. Internationalen Kongress für angewandte Chemie“, Wien 1898, S. 423) mit Stromdichten von 0,08 bis 0,5 Amp/qcm arbeitet, so dürfte die Badspannung immerhin 5 Volt und mehr betragen. Die einer Stromdichte von 0,005 Amp/qcm entsprechende Spannung von 3,2 Volt entspricht ungefähr der Zersetzungsspannung des Chlorkaliums bei den gegebenen Verhältnissen, wie dies die beistehende Kurve (Fig. 9) veranschaulicht. Die Kurve zeigt, dass bis zu 3 Volt so gut wie kein Strom durch den Elektrolyten geht. Erst von 3 Volt an beginnt sie merkbar zu steigen, um bei 3,1 Volt einen deutlichen Knickpunkt nach aufwärts zu zeigen. Es wächst dann bei der Zunahme um 0,1 Volt die Stromstärke durchschnittlich um 0,04 Amp., solange der Elektrolyt noch wenig Chlor enthält. In dem Masse, in welchem sich der letztere mit Chlor sättigt, steigt die Spannung, ohne dass die Stromstärke entsprechend wächst.

Glasers ziffernmässige Resultate schwanken zwischen 98 Prozent (mit Einschiebung eines gallertartigen Diaphragmas) und ungefähr 50 Prozent in ungünstigen Fällen, besonders mit schwachem Amalgam.

Man kann an seinen Versuchen auch aussetzen, dass sie nicht im kontinuierlichen Prozess angestellt wurden, was übrigens im Laboratorium schwer zu bewerkstelligen ist.

Die Versuche, 43 an der Zahl, werden in fünf Tabellen vorgeführt; wir geben hier nur die Schlussfolgerungen:

1. Die Stromverluste sind zum grössten Teil auf die depolarisierende Wirkung des Chlors, auf das Alkaliamalgam zurückzuführen. Stromverluste infolge Zersetzung des Wassers sind von untergeordneter Bedeutung.

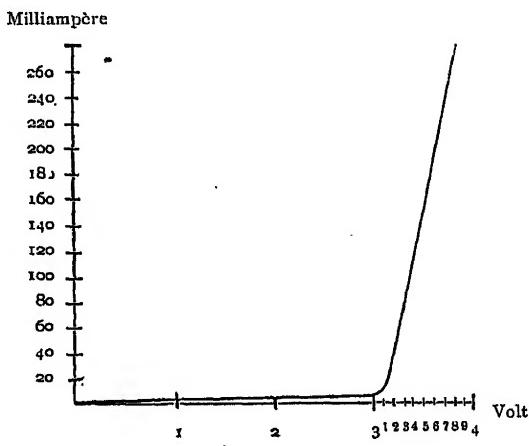


Fig. 9.

2. Gute Ausbeuten sind nur bei hohen Stromdichten zu erzielen; arbeitet man jedoch mit eigens dazu hergestellten Diaphragmen, so wird die Ausbeute auch bei niederen Stromdichten gut.

Nicht zu verwechseln mit der aus der Stromstärke berechneten Ausbeute ist die Gesamtstromausbeute oder besser Energieausbeute, in welcher die durch Widerstände, Erwärmung und die Art der Elektrodenoberfläche verursachten Verluste einbegriffen sind und welche von der mit der theoretischen Zersetzungsspannung verglichenen praktischen Badspannung folglich gewissermassen von der Intensität der Reaktion abhängt.

An der Grenze wäre die Arbeit mit theoretischer Zersetzungsspannung gleich Null und die Ausbeute maximal. In der Praxis nimmt man eine gewisse Stromdichte an, welche die Betriebsspannung für den betreffenden Apparat fixiert. Sie schwankt für Kochsalzlösungen zwischen 7 und 20 Amp/qdm und entspricht zwischen 4 und 6 Volt schwankenden Spannungen.

Die Rhodinschen Zellen in Sault Ste. Marie arbeiteten z. B. mit 13 Amp/qdm und 5 Volt. Da die Stromausbeute zu 90 Prozent angenommen wurde, so beträgt die Energieausbeute 57 Prozent.

Für das Castner-Kellnersche Verfahren gibt Borchers („Zeitschr. f. Elektrochemie“ 1896, Bd. 3, S. 114) 88 bis 90 Prozent Stromausbeute mit 4 Volt an, was 71 Prozent Energieausbeute ergeben würde. Die Energieausbeute der am Niagara arbeitenden Castnerschen Zellen ist gleich 53 Prozent angegeben. Man kann hiermit ein Diaphragmenverfahren, wie das von Hargreaves-Bird vergleichen, welches nach demselben Verfasser 80 Prozent Stromausbeute mit 3,4 Volt gibt, was 75 Prozent Energieausbeute ausmacht.

Der Ackersche Schmelzprozess, welcher mit 7 Volt und einer Stromdichte von 75 Amp/qdm arbeitet, gibt eine Stromausbeute von 93 Prozent und eine Energieausbeute von 55 Prozent.

Im Hulinschen Verfahren beträgt die Stromausbeute 69,3 und die Energieausbeute 41,5 Prozent<sup>1)</sup>.

Verfasser ist der Ansicht, dass die zu 750 Amp/qdm angegebene Stromdichte unrichtig ist, da der ähnliche Apparat von Borchers mit 50 Amp/qdm arbeitet.

Für das Aussiger Glockenverfahren werden Ausbeuten von 85 bis 90 Prozent bei Spannungen von 4 bis 5 Volt angegeben (Häussener in „Dinglers polyt. Journal“ 1900, Bd. 315, S. 476);

1) H. Becker, „Die Elektrometallurgie der Alkalimetalle“. Wilhelm Knapp in Halle a. S.

an anderer Stelle („Zeitschr. f. Elektrochemie“ 1904, Bd. 10, S. 317) findet man 85 bis 94 Prozent bei 3,7 bis 4,2 Volt angegeben, was einer Energieausbeute von 72 Prozent entsprechen würde. Nachstehend sei eine Tabelle, welche den Angaben von Kershaw („Eng. and Mining Journ.“ 67, S. 497 u. 676) entnommen und oftmals abgedruckt wurde, wiedergegeben.

Tabelle 3.

Nasser Weg	Elektromotoreische Kraft Volt	Ausbeute				Ausnutzung in Prozenten	
		für 1 Amp.-Stunde $NaOH$ Gramm	$Cl$ Gramm	für 1 Kilowatt-stunde $NaOH$ Gramm	$Cl$ Gramm		
Hargreaves-Bird . . .	3,4	1,196	1,057	351	310	80	54
Castner-Kellner . . .	4	1,363	1,136	340	284	91	52,3
Richardson u. Holland .	4	—	—	—	—	97,5	56
Theoretisch . . . . .	2,3	1,495	1,322	650	574	100	100
Trocken							
Hulin . . . . .	7	1,052	0,907	156	129	69,3	41,5
Theoretisch . . . . .	4,2	1,495	1,322	356	314	100	100

Erforderliche elektrische Energie zur Erzeugung von 1 Tonne 70 prozentigem Äztnatron und 2,2 Tonnen Chlorkalk:

Kilowattstunden

Hargreaves-Bird, nass . . . . . 2609,

Castner-Kellner . . . . . 2694,

Hulin, trocken . . . . . 6106.

Das Verfahren von Hargreaves-Bird ist ein solches mit Diaphragma, welches nicht Äztnatron, sondern Karbonate erzeugt. Richardson und Hollands Verfahren ist ein solches ohne Diaphragma und Quecksilber, ähnlich dem Glockenverfahren. Es wird auffallen, dass gewisse, die Energieausbeute betreffende Zahlen von den soeben angeführten abweichen. Dies führt daher, dass Kershaw 2,3 als theoretische Voltzahl annimmt, was zutrifft, wenn die Apparate für die Wiedergewinnung der Amalgamenergie angeordnet sind ( $Na_2 + 2 H_2 O \rightleftharpoons 2 NaOH + H_2$ ). In unserer Berechnung haben wir das Gegenteil vorausgesetzt und 3,2 als theoretische Voltzahl angenommen.

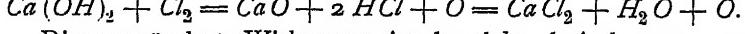
### h) Besondere Eigenschaften des Chlors.

Es ist behauptet worden, dass der mittels elektrolytischen Chlors hergestellte Chlorkalk besondere Eigenschaften oder vielmehr Fehler habe, dass es sich nicht gut halte. In der Tat hatten die Fabrikanten unter Selbstzersetzungen zu leiden, die bis zur Entzündung der Fässer gingen.

Die Möglichkeit einer besonderen Tätigkeit des Chlors geht aus einem älteren Patent Kellners (D. R.-P. Nr. 69780) hervor, wo er sich wie folgt ausdrückt: „Das elektrolytisch abgespaltene Chlor besitzt viel mehr bleichende Eigenschaften als das auf gewöhnlichem Wege erzeugte. Diese Erscheinung nun verfolgend, habe ich Verfahren und Apparate erfunden, die es mir ermöglichen, die chemische Energie des Chlorgases, resp. seine Reaktionsfähigkeit dadurch zu steigern, dass ich durch trockenes Chlorgas einen hochgespannten, rasch umkehrenden Wechselstrom oder einen häufig absetzenden Gleichstrom in Form von ‚dunkler Entladung‘ oder als ‚Funkenstrom‘ durchleite.“

Auf der Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft zu Würzburg im Mai 1902 äusserte sich Kellner folgendermassen: „Nach einigen Autoren soll elektrolytisch dargestelltes Chlor eine andere Bleichkraft besitzen, als das auf chemischem Wege gewonnene. Diese Befunde regten Versuche an, ob sich etwa Chlor und Brom unter dem Einflusse von elektrischen Strömen nachweisbar veränderten. Es wurde konstatiert, dass Chlorgas, welches in Röhren den Entladungen hochgespannter Ströme ausgesetzt wurde, Eigenschaften zeigt, welche dem gewöhnlichen Chlor nicht zukommen.“

Auch Sinding-Larsen nahm unter Nr. 99767 am 12. Januar 1898 ein Deutsches Patent für ein „Verfahren zur Abschwächung der Reaktionsfähigkeit des elektrolytisch dargestellten Chlors“. Der Inhalt ist in Kürze folgender: Bekanntlich kann das auf elektrolytischem Wege dargestellte Chlor nicht vorteilhaft zur Darstellung von Chlorkalk verwendet werden, was nach den Untersuchungen des Erfinders auf eine grössere Reaktionsfähigkeit solchen Chlors gegenüber dem auf chemischem Wege gewonnenen zurückzuführen ist, die das Chlor in den Stand setzt, aus dem Kalk Sauerstoff auszutreiben:



Diese veränderte Wirkungsweise des elektrolytisch gewonnenen Chlors kann, wie gefunden wurde, durch Erhitzen des Gases auf eine hohe Temperatur (700 bis 800 Grad) beseitigt werden. Das Gas wird zunächst durch einen Trockenapparat, dann durch erhitzte Röhren oder eine Heizkammer und schliesslich durch einen Kühlapparat geleitet.

Die Ansicht, dass das an Platinanoden entwickelte Chlor gegenüber dem an Kohlenanoden erzeugten Vorzüge aufweise, ist eine irrite.

Der Verfasser ist der Ansicht, dass die beim elektrolytischen Chlorkalk vorgekommenen Schwierigkeiten und Unfälle diesem

Produkte nicht an und für sich eigentümlich sind, sondern dass die Fabrikanten von gewöhnlichem Chlorkalk unter denselben Schwierigkeiten, zumal in den heissen Monaten, zu leiden haben.

Man kann nur sagen, dass die Elektrolyse, welche konzentriertes und mit Wasserdampf gesättigtes Chlor oft bei hoher Temperatur liefert, sich in den ungünstigsten Umständen bezüglich der Chlorkalkfabrikation befindet.

### i) Die Zerlegung von Chlorkalium.

Da bei elektrolytischer Arbeit die Mengen zerlegter Verbindungen unter sonst gleichen Verhältnissen dem Molekulargewicht dieser Verbindungen proportional sind, so liefert eine gegebene Strommenge in ihrer Anwendung auf Chlorkalium bessere Ausbeuten an kaustischen Alkalien als bei der Benutzung von Chlornatrium. Im Hinblick auf diese Tatsache, sowie auf den Umstand, dass kaustisches Kali im Preise höher steht, als kaustisches Natron, hat man in Deutschland, dem Lande des Chlorkaliums, elektrolytische Methoden in erster Linie auf dieses letztere angewendet. Glasers theoretische Versuche waren mit Chlorkalium angestellt.

Es wurden jedoch gewisse Schwierigkeiten bemerkt: Kalium bildet mit Quecksilber ein aktiveres Amalgam als Natrium, und zwar ein solches, dessen Neigung auf Wasser zu reagieren energischer ist, was eine geringere Ausbeute ergibt und wodurch die Apparate schneller zerstört werden. Es wird auch leichter dickflüssig. Wegen seiner Unlöslichkeit in Laugen verstopft Chlorkalium auch eher die Öffnungen und Röhren bei einzelnen Apparaten.

Chlorkalium wird hauptsächlich nach den Diaphragmenverfahren, besonders in den Anlagen von Griesheim-Elektron, verarbeitet. Man schätzt die Chlorkaliummenge, welche die verschiedenen Werke elektrolytisch verarbeiten, auf 16000 bis 20000 Tonnen jährlich (Nernst, „Jahrbuch der Elektrochemie“, Bd. 2, S. 344).

H. Sieber teilt im „Chemical Trade Journal“ (Nr. 765 vom 18. Januar 1902, S. 59) mit, dass die elektrolytischen Fabriken jetzt nicht bloss kaustische Alkalien und Chlorkalk, sondern auch kohlensäures Kali fabrizieren. Während man früher Soda und Ätzkali durch Kaustifizierung der Alkalikarbonate herstellte, geschieht im vorliegenden Falle genau das Gegenteil. Man stellt eine möglichst chlorkalifreie Kalilauge her und verdünnt sie; dann sättigt man sie mit Kohlensäure, bis sie kein Ätzkali mehr enthält. Zu diesem Zwecke führt man die Lauge mittels einer Pumpe in einen Absorptions-

apparat über, in dessen unteren Teil man Kohlensäure in entgegengesetzter Richtung zur Lauge einströmen lässt.

Zum Schlusse dieses Abschnittes hätten wir noch ganz kurz auf einige allgemeine Gesichtspunkte einzugehen.

Die ausserordentliche Einfachheit und Eleganz, welche die elektrolytische Zerlegung der Alkalichloride in der ihr jetzt gegebenen Form auszeichnet, lässt die Frage entstehen, ob diese Verfahren nicht den älteren rein chemischen überlegen seien, dass sie dieselben schliesslich völlig verdrängen müssten. In der Tat hat es nicht an Stimmen gefehlt, welche solche Erwartungen aussprachen, und schon ist die Frage diskutiert worden, ob und wie man in Zukunft aus elektrolytischem Chlor Salzsäure machen wolle, während man doch früher aus Salzsäure Chlor gemacht hat. Ja, es sind sogar Patente auf Verfahren zur Überführung von Chlor in Salzsäure genommen worden. Aber die Erfahrungen, die man in der Praxis gemacht hat, lassen solche Ideen mindestens als verfrüht erscheinen.

Die Ausbreitung der elektrolytischen Verfahren wird abhängig sein von dem Bedarf des Marktes an Chlor. Wo dieses reaktionsfähige Element als solches benutzt oder in Chlorkalk übergeführt werden kann, werden elektrolytische Methoden mit Vorteil Verwendung finden. Aber der Verbrauch der Welt an Chlor hält sich in Grenzen, die enger sind als der Verbrauch an kaustischen Alkalien und insbesondere an Alkalikarbonaten. Wenn es sich darum handeln würde, die elektrolytischen Anlagen ihrem Umfange nach so weit auszudehnen, dass man einen Teil des gewonnenen Chlors wieder in Salzsäure verwandeln, einen Teil der dargestellten kaustischen Alkalien durch Karbonisieren in Soda oder Pottasche überführen müsste, dann würde die technische Elektrolyse nicht mehr wirtschaftlich sein. Das liegt nicht etwa an einer Unvollkommenheit der bis jetzt ausgearbeiteten elektrolytischen Verfahren, sondern eine einfache thermochemischc Überlegung zeigt uns, dass die Überführung der Alkalichloride in Chlor und kaustisches Alkali, ganz gleich, wie dieselbe erfolgen mag, einen grösseren Energieaufwand erfordert, als ihre Überführung in Karbonate und Salzsäure. Wer Chlor und kaustische Alkalien braucht, ist bereit, diesen hohen Energieaufwand zu bezahlen, infolgedessen sind die Marktpreise gegebener Mengen dieser Substanzen höher als die Marktpreise entsprechender Mengen von Salzsäure und Karbonaten. Wenn aber das erzielte Chlor und die kaustischen Alkalien wieder in Salzsäure und Karbonate übergeführt werden sollen, dann wird der bereits gemachte Aufwand an Energie nutzlos preisgegeben.

und es werden daher für diesen Zweck die älteren Verfahren, welche von vornherein mit der Energie sparsamer umgehen, unter allen Umständen vorzuziehen sein. Es muss jedoch bemerkt werden, dass eine sekundäre, während der Elektrolyse erzeugte Reaktion die Hauptreaktion unterstützen und die nötige elektrische Energie herabmindern kann, wie dies mit der Natriumoxydation in der Castnerschen Zelle der Fall ist. Ein umgekehrtes Beispiel findet sich im Kapitel: Zerlegung von Chlorkalium.

Wohl ist die Elektrolyse der Alkalichloride ein voller technischer und wirtschaftlicher Erfolg, aber die Anlagekosten und infolgedessen die Verzinsung und Amortisation derartiger Fabriken sind so bedeutend, die Abnutzung der erforderlichen gewaltigen Maschinen so beträchtlich, dass der erzielte Nutzen sich in den Grenzen dessen hält, was man in der chemischen Industrie überhaupt gewohnt ist<sup>1)</sup>. Ein Vergleich wird die Sache deutlicher machen. Eine 60 Tonnen täglich produzierende Einheit ist etwas ganz gewöhnliches in der chemischen Industrie. Elektrolytisch müsste man zu diesem Zwecke eine Million Ampère erzeugen, was für die Grösse der Maschinen einer Zentrale von 60000 Lampen zu 16 Kerzen entsprechen würde. Wenn man Platin-Elektroden verwendet, kann man beim Fehlen bestimmter Daten dasselbe Verhältnis an Metall annehmen, wie beim Hermitschen Bleichverfahren. Man würde dann 2000 qm Anoden erreichen, welche bei einer Stärke von  $1/20$  mm 5 Millionen Mark kosten würden. Man begnügt sich doch wahrscheinlich mit geringeren Oberflächen.

Was das Quecksilber anlangt, so verursachte es, wie man sagt, den Mathieson Alkali Works einen Aufwand von 1 Million Mark.

Die Wasserstoffmengen, die sich durch die Reaktion des Amalgams auf das Wasser entwickeln, sind nicht zu vernachlässigen. An Volumen ist diese Quantität dem fabrizierten Chlorvolumen gleich; an Gewicht ist sie 35 mal geringer.

Für dieses Gas, welches unter Druck in Stahlzylinern (zum Löten, Schweißen und für Füllung von Luftballons) auf den Markt kommt, sind natürlich verschiedene Verwendungsarten vorgeschlagen worden. Acker schlägt einfach vor, es in den nach seinem Verfahren gebauten Öfen (D. R.-P. Nr. 118391 vom 22. August 1899) zu verbrennen.

Es ist auch davon gesprochen worden, es mit dem Chlor als Salzsäure wieder zu verbinden, um nicht zu viel Chlor auf den

---

1) Dr. Otto Witt, „Die chemische Industrie des Deutschen Reiches“. Lucion, Elektrolytische Alkalichloridzerlegung.

Markt zu bringen und mehr Soda elektrolytisch produzieren zu können, wobei man eine sehr reine Salzsäure erhält. In diesem Sinne hat man das Chlor noch zu anderen Zwecken, namentlich zur Chlorierung organischer Produkte (Monochlorbenzol, Benzylchlorid) und zur Herstellung von flüssigem Chlor, Chlorphosphor, Chlorschwefel verwenden wollen; es sind dies aber offenbar besondere Fälle, die hier noch nicht als allgemeine Regel in Betracht gezogen werden können.

---

### III. Kapitel.

## Beschreibung der patentierten Verfahren in alphabetischer Reihenfolge.

---

### i. Alsberge.

Patentiert: Belgien, Nr. 123392 vom 3. September 1896.

Der Apparat besteht im wesentlichen aus einer elektrolytischen Zelle *C*, deren Boden *F* mit Rillen *K* versehen ist, welche eine schwache Neigung gegen die eine Seite des Gefäßes haben und durch welche man periodisch, wie später weiter ausgeführt werden wird, Quecksilber fliessen lässt, welches als Kathode dient. *A* bezeichnet eine über der Quecksilberkathode angeordnete Anode.

Die Zelle ist mit einer Platte bedeckt, welche ein Rohr zur Entfernung des Chlors enthält. Eine weitere Öffnung in der Seitenwand vermittelt die Zirkulation der Salzlösung von einer Zelle zur anderen und zur Anreicherungsvorrichtung. *T* bezeichnet eine oder mehrere Öffnungen an den tiefsten Stellen des elektrolytischen Zersetzers, und vermitteln dieselben die Verbindung mit den Rillen *K'* im Boden *F'* des Amalgamzersetzers *B*. Die Rillen *K'* haben ebenfalls eine schwache Neigung, jedoch in entgegengesetzter Richtung als im Elektrolyseur. Die Neigung der Zellen ist in der Abbildung absichtlich übertrieben, um die Anordnung besser veranschaulichen zu können. Die tiefste Stelle der Rillen in *F* ist in gleicher Höhe wie die höchste Stelle der Rillen in *F'*. Stehen nun die Flüssigkeitsschichten in beiden Zellen gleich hoch (gleiche Dichten der Lösungen natürlich vorausgesetzt!), so wird das Quecksilber in der in der Abbildung angedeuteten Weise die Rillen in *F'* bedecken

und gleichzeitig die tiefste Stelle des Bodens *F* erreichen. Wenn man nun den Druck auf das Quecksilber in *B* erhöht, sei es durch Erhöhung der darüber stehenden Flüssigkeitssäule oder durch Erhöhung des Gasdruckes über der Natronlauge, so kann man das Quecksilber nach der Zersetzungszelle *C* drängen. Hört diese Druckerhöhung wieder auf, so fliesst das Quecksilber von selbst in den Behälter *B* zurück.

Man hat es daher in der Hand, das Quecksilber nach *C* herüberzuführen und so lange dort zu belassen, bis der gewünschte Amalgamgehalt erreicht ist und dann das Amalgam in *B* zu zer-

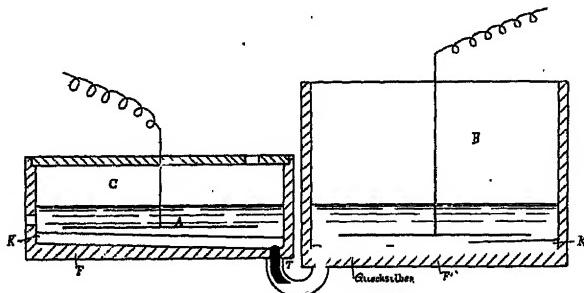


Fig. 10.

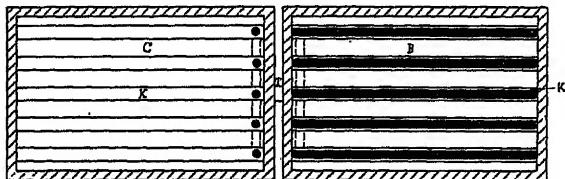


Fig. 11.

setzen. Diese Zersetzung kann nach bekannten Prinzipien in verschiedener Weise erfolgen, z. B. durch warmes Wasser, durch Einleiten von Kohlensäure in das Wasser, durch Lösungen von Bikarbonaten der Alkalien oder endlich durch Kurzschluss im Amalgamzersetzer unter Zuhilfenahme eines mit dem Quecksilber verbundenen metallischen Rostes in der Lauge.

Selbstverständlich kann man anstatt eines Gasüberdruckes auch eine Druckverminderung durch Verdünnung der Gassäule anwenden, in welchem Falle man die Neigung der Rillen in umgekehrter Richtung anordnet. Ebenso kann man die Bewegung des Quecksilbers durch abwechselndes Heben und Senken beider oder nur eines Behälters bewirken.

Die Form der Behälter kann natürlich eine sehr verschiedene sein, ohne dass deshalb an dem beschriebenen Prinzip etwas geändert würde. Man kann z. B. den Behältern zylindrische oder trichterähnliche Form geben und den Ablauf für das Quecksilber in die Mitte verlegen.

Der Zweck der Rillen besteht einerseits darin, das Quecksilber gleichmässig zu verteilen und die Bildung von Inseln zu vermeiden; anderseits in einer starken Erhöhung der Stromdichte pro Einheitsfläche Quecksilber, wodurch die Rückzersetzung des Amalgams verringert wird. Es ist in dieser Beziehung zu bemerken, dass die schmalen, mit Quecksilber gefüllten und voneinander durch breite, nichtleitende Streifen getrennten Rillen beinahe die gleiche Stromstärke aufzunehmen in der Lage sind, als wenn der ganze Boden des Troges C mit Quecksilber bedeckt wäre. Günstige, durch Versuche bestätigte Ausmasse sind 15 mm Breite für die Rillen und 40 bis 50 mm Breite für die vollen Trennstreifen.

Der Verfasser äussert sich dann noch über den Einfluss einer gleichmässigen Stromverteilung durch das ganze Bad und schlägt zu diesem Zwecke Anoden aus Platindraht vor, welche bei möglichst grosser, zu bestrahlender Fläche möglichst wenig Platin enthalten. Verschiedene Formen dieser Anforderung entsprechender Glasplatinanoden werden beschrieben.

#### Patentansprüche:

1. Eine Vorrichtung zur elektrolytischen Zerlegung von Alkalichloriden mit Hilfe von Quecksilberkathoden, dadurch gekennzeichnet, dass sie zwei Behälter aufweist, in deren einem die Amalgamation des Quecksilbers, in dem anderen die Zersetzung des Amalgams stattfindet. Die beiden Behälter sind untereinander verbunden und nebeneinander gestellt, aber nicht in gleicher Höhe, so dass das Quecksilber, welches sich auf dem schwach geneigten Boden des tiefer stehenden Behälters befindet, durch Druckerhöhung oder Luftverdünnung nach dem anderen Behälter, dessen Boden in entgegengesetzter Richtung geneigt ist, fließen und als zu amalgamierende Kathode dienen kann. Durch Wiederherstellung der ursprünglichen Druckverhältnisse fliesst das Amalgam durch die eigene Schwere in seine erste Lage zurück und wird zersetzt. Diese Anordnung kann noch insofern geändert werden, als man einen oder beide Behälter auf und nieder bewegt, um den gleichen Zweck zu erreichen.

2. Eine besondere Vorrichtung in Verbindung mit der Quecksilberkathode, welche den Zweck verfolgt, eine vollkommenen Führung

des Quecksilbers zu erreichen und die Reaktionsgeschwindigkeit pro Einheit der Quecksilberfläche durch Verminderung der Stromdichte in dem Elektrolyten bedeutend zu erhöhen. Diese Anordnung besteht darin, dass das Quecksilber in engen Rillen fliesst, welche durch volle, vom Quecksilber nicht bedeckte Teile voneinander getrennt sind. Diese Rillen können geneigt sein oder nicht.

3. Bei einer beliebigen Anordnung die Anwendung einer geteilten Quecksilberkathode, um durch Verminderung der Stromdichte im Elektrolyten eine höhere Stromdichte pro Flächeneinheit Quecksilber zu erzielen, als bei einer vollen, ununterbrochenen Quecksilberfläche möglich wäre.

4. Bei einer Vorrichtung zur Elektrolyse von Alkalichloriden:

a) Die Stromzuführung zu dem Quecksilber durch Kohlenstäbe, um die Berührung des Quecksilbers mit fremden Metallen zu vermeiden.

b) Die Art der Stromzuführung zu dem Quecksilber, dass man hierzu ein Metall nimmt, welches von dem Quecksilber nur schwer amalgamiert wird und die Anordnung dieses Metallkontakte in einem eigenen Kanal, so dass das mit dem Metallkontakt in Berührung stehende Quecksilber sich nicht mit dem Quecksilber des eigentlichen elektrolytischen Tropes vermengt. Die Anordnung kann auch so getroffen werden, dass das Amalgam schon zersetzt wird, ehe es in den stromleitenden Kanal gelangen kann.

5. Bei einer Vorrichtung zur Elektrolyse von Alkalichloriden mit Quecksilberkathode die Zersetzung des Amalgams entweder durch Kurzschluss oder durch den Strom selbst, je nachdem das Amalgam reicher oder ärmer an Alkalimetall ist; diese Zersetzung findet auf dem einen oder dem anderen Wege nach dem Prozentgehalt an Alkali sozusagen automatisch statt. Man verbindet zu diesem Zweck den negativen Pol der Dynamomaschine mit dem Kurzschlussdraht des Amalgamelementes.

6. Eine ökonomische und für industrielle Zwecke verwendbare Anordnung von Platinanoden, welche dadurch gekennzeichnet ist, dass die Anode aus einer bestimmten Anzahl schmaler Platinstreifen oder, noch besser, sehr dünner Platindrähte besteht, welche regelmässig über das ganze Bad verteilt sind, so dass unter der Mitwirkung der Kathode, welche im Vergleich zur Anode eine viel grössere Oberfläche hat, die Stromverteilung in der Weise im Bade stattfindet, dass die gleiche Stromstärke und Gleichmässigkeit des Stromes erzielt wird, wie bei der Anwendung voller Anoden aus Platinfolie.

7. Eine Ausführungsform der unter Anspruch 6 angeführten Anode, dadurch gekennzeichnet, dass die Platindrähte oder Platinstreifen in ein Glasrohr oder einen sonstigen Körper aus unangreifbarem Material eingeschmolzen sind, welcher Körper, zum Zweck der Stromzuführung mit Quecksilber, Metallspänen oder einem anderen leitenden Material gefüllt ist. Die Glasrohre können durch Platinrohre ersetzt werden.

8. Eine Ausführungsform der Anoden auf Grund des Anspruches 6, welche darin besteht, dass die Dicke der Platindrähte so bemessen wird, dass sie von der Stromzuführung gegen den Rand der Anoden abnimmt, um die Stromdichte überall gleichmäßig zu erhalten.

9. Zur Vermeidung von jeglichen isolierten Stromzuführungen eine Ausführungsform der Anoden nach Anspruch 6, darin bestehend, dass von einem, direkt über der Flüssigkeitsoberfläche gelegenen Stromleiter die aus Platin bestehenden Anodendrähte abzweigen. Dieser Stromleiter kann entweder aus Kohle oder aus platiniertem Kupfer oder aus einem anderen, gegen die in der Anode entweichenden Gase unempfindlichen Material bestehen.

10. Eine Ausführungsform der Anoden laut Anspruch 6, welche dann anwendbar ist, wenn ein ganz bestimmter Strom gleichmäßig durch einen grossen Teil des Flüssigkeitsquerschnittes gehen soll. Diese Ausführungsform ist durch ein Platindrahtnetz gekennzeichnet, welchem der Strom einmal an dem einen und das andere Mal an dem anderen Ende zugeführt wird; die Stromverteilung ergibt dann eine gleichmässige Stromdichte in dem ganzen Querschnitt der Flüssigkeit und daher auch auf der ganzen Fläche der entgegengesetzten Elektrode.

## 2. Anderson<sup>1)</sup>.

Patentiert: Vereinigte Staaten, Nr. 645055 vom 13. März 1900;  
„ 678851.

Das Patent beschreibt einen Apparat zur elektrolytischen Gewinnung von Ätznatron. Einer Zersetzungszelle *A* gegenüber ist ein Amalgamzersetzungssapparat *B* angeordnet, welcher mit ersterer durch Rohrleitungen *C* und *M* in Verbindung steht. Die Rohrleitung *C* ist dazu bestimmt, das Amalgam von *A* nach *B* zu führen, während die Rohrleitung *M* das von Natrium befreite Quecksilber wieder von *B* nach *A* zurückführt. Um nun das

1) Siehe „Jahrbuch der Elektrochemie“, Bd. 7, S. 438.

Quecksilber zu einem Kreislauf in beiden Apparaten zu zwingen, sind auf den Böden derselben Scheidewände  $A'$   $B'$  vorgesehen, durch welche in beiden Apparaten die Bodenräume und damit die auf den Böden fliessenden Quecksilberschichten **U**-förmig gestaltet werden. Das durch  $M$  in  $A$  eintretende Quecksilber muss also um die Scheidewand  $A'$  herumfliessen, um zu dem Verbindungsrohr  $C$  zu gelangen. Ebenso wird das in  $B$  eintretende Amalgam gezwungen, um die Scheidewand  $B'$  herumzufließen, um wieder durch  $M$  nach  $A$  zurückgeführt zu werden. Um einen lebhaften und doch ruhigen, wellenlosen Fluss des Quecksilbers durch die,

Fig. 12.

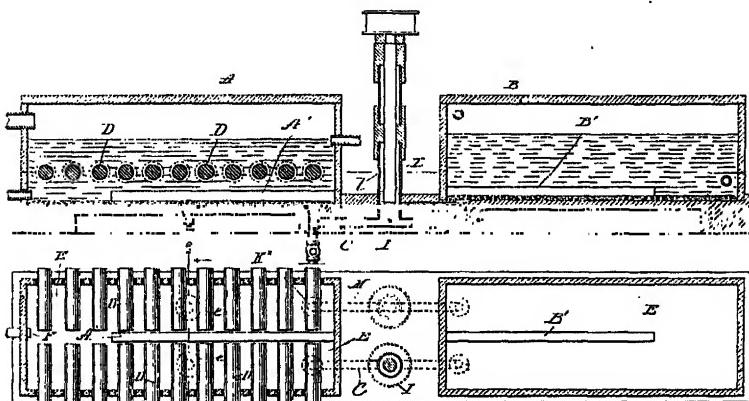


Fig. 13.

Apparate zu ermöglichen, sind in den Rohrleitungen  $C$  Zentrifugalpumpen  $I$  angebracht. Die Welle der Pumpenflügel steht in einem Steigerrohr, so dass, wenn infolge Unvorsichtigkeit die eine der Pumpen das Amalgam aus dem Gefäss  $A$  infolge zu schnellen Ganges vollständig herausholen und Salzlauge hineinpumpen würde, letztere nicht in das Gefäss  $B$  mit übergedrückt würde. Die Lauge steigt in dem Steigerrohr  $Z$  bis über die dort vorhandene Quecksilberschicht und fliesst dann durch Überlauföffnungen  $l$  ab.

Die Anordnung der Anoden, welche aus Kohlestäben  $D$  bestehen, ist aus den vorstehenden Fig. 12 u. 13 ersichtlich. Die Gefässer sind natürlich mit den erforderlichen Öffnungen zum Zu- und Abfluss der zu elektrolyzierenden Lösung und des Lösungsmittels für Ätnatron, ferner mit Chlor- und Quecksilber-Abführungsrohr versehen.

3. Arlt<sup>1)</sup>.

Patentiert: Deutsches Reich, Nr. 95731 vom 23. Juli 1895;  
England, Nr. 15192 (1896).

Diese elektrolytische Zelle besteht aus einem Behälter *k*, dessen Boden *b* nach der Ablassöffnung *a* hin sich zusammenzieht, und welcher mit einem gut schliessenden Deckel *d* versehen ist, welcher

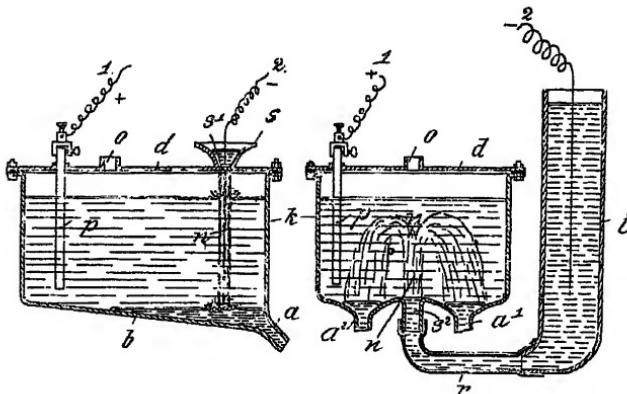


Fig. 14.

Fig. 16.

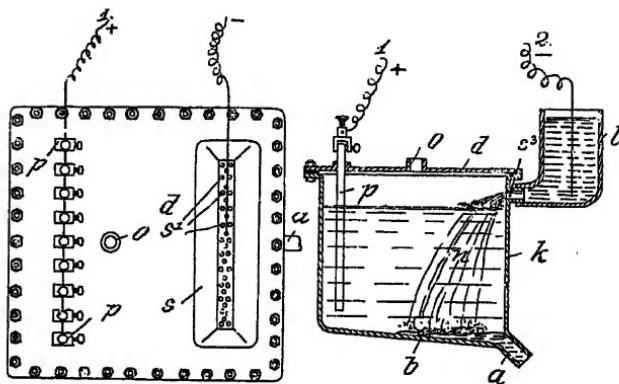


Fig. 15.

Fig. 17.

die Einführung der Elektroden gestattet und einen Halter *o* für ein Gasableitungsrohr trägt.

Die Anode *p* besteht aus Kohle oder anderem für diesen Zweck geeigneten Material, während als Kathode *n* Quecksilber oder ein anderes flüssiges Metall, bzw. eine Metallegierung empfohlen wird. Diese flüssige Kathodensubstanz soll nun von einer

1) Siehe „Jahrbuch der Elektrochemie“, Bd. 3, S. 281 bis 282.

Leitung s aus in Form von Schichten, Strahlen oder Sprühregen in den Elektrolysierapparat einfließen, indem man für die eine oder andere der gewünschten Formen einen Rost- oder Siebsatz s<sup>1</sup> vor der Öffnung der Leitung s anbringt. Durch a fliesst das Metall dann wieder ab, während, wie schon angedeutet, durch o das an der Anode entwickelte Chlor entweicht. Das von dem Quecksilber während seines Durchganges durch den Apparat aufgenommene Alkalimetall soll ausserhalb der Elektrolysierzelle durch Wasser oder Dampf in Alkalihydrat übergeführt werden.

Damit das am Boden des Elektrolysiergefäßes sich sammelnde Metall bis zur Zeit seines Abflusses vor der Zersetzung geschützt bleibt, soll es mit einer Flüssigkeitsschicht bedeckt werden, welche schwerer als der Elektrolyt ist. Der Erfinder bringt dazu Chloroform oder Schwefelkohlenstoff in Vorschlag.

Die in den Fig. 14 bis 17 abgebildeten Apparate zeigen die verschiedenen Arten der Einführung des flüssigen Kathodenmetalles.

Im Arltschen Apparate sind pro Pferdekraft 14 kg Quecksilber in Zirkulation. Bei der senkrechten Anordnung der Elektroden (Quecksilberstrahlen) wird im Vergleich zu anderen Apparaten eine weit grössere Fläche von Quecksilber ausgenutzt. Aber wenn der die Kathode bildende Strahl zerstäubt, so hören die einzelnen Tröpfchen doch eben auf, Kathode zu sein und sind dem Angriff des Wassers preisgegeben. Natürlich erfordert es das Prinzip des Apparates, dass das Quecksilber einen zusammenhängenden Strahl bildet, bis es von der schützenden Sperrflüssigkeit aufgenommen wird.

In seinen Vorlesungen hat Nernst den obenstehend in Fig. 18 abgebildeten einfachen, kontinuierlich arbeitenden Apparat angewandt, um mit demselben zu zeigen, dass Quecksilberkathoden bei hohen Stromdichten in Alkalilösungen leicht Amalgam liefern.

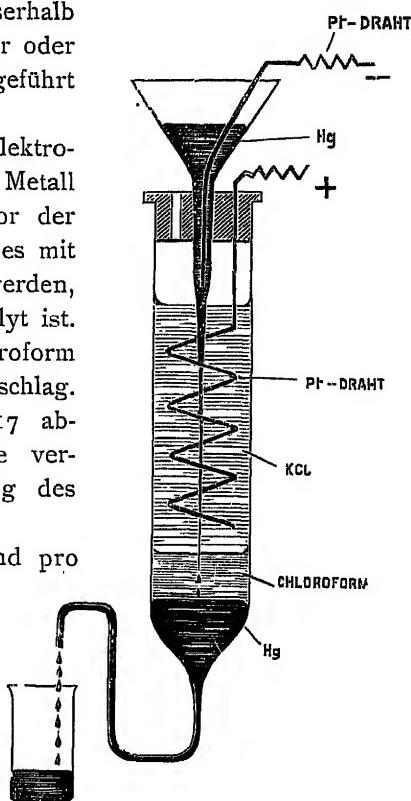


Fig. 18.

Als Kathode dient ein Quecksilberstrahl, als Anode ein spiralförmig gewundener Platindraht, als Elektrolyt konzentriertes  $KOH$ ,  $NaOH$ ,  $KCl$ ,  $NaCl$  u. s. w. Um das gebildete Amalgam vor dem Angriff des Wassers zu schützen, dient eine Schicht einer indifferenten, mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeit von hinreichend grosser Dichte. Das austretende Quecksilber gibt bei 4 bis 8 Volt Spannung bereits nach dem ersten Durchfliessen mit Wasser eine stürmische Wasserstoffentwicklung; durch wiederholtes Durchfliessen kann man natürlich die Konzentration des Amalgams sehr steigern. In Nernsts Vorlesungen wurde als Sperrflüssigkeit Chloroform benutzt und Schwefelkohlenstoff vorgeschlagen.

Der Arltsche Apparat scheint keinen Eingang in die Grossindustrie gefunden zu haben. Die Patente wurden von Dr. A. Nettl in Prag übernommen und wurde das Verfahren einige Zeit im versuchsweisen Betrieb bei der bosnischen Ammoniaksodafabrik in Lukavac erhalten, ohne dass man jedoch ökonomische Resultate erzielte. In Amerika wurden die Patente auf den Namen Ruda & Co. angemeldet.

#### 4. Atkins und Applegarth<sup>1)</sup>.

Patentiert: Deutsches Reich, Nr. 64409 vom 7. Oktober 1891<sup>2)</sup>;  
England, Nr. 20768 vom 19. Dezember 1890;  
Frankreich, Nr. 216543 vom 5. Oktober 1891.

Der Elektrolyseur (Fig. 19 u. 20) besteht aus einem vertikalen Metallzylinder  $A$ , über dessen innere Wandung das Quecksilber aus der trichterförmigen Erweiterung  $C$  herabfliesst. Das Amalgam sammelt sich bei  $B$  und wird durch den Syphon  $B'$  abgezogen. Die seinen Lauf verlangsamenden Einkerbungen der Kathodenwand sind in Fig. 21 vergrössert dargestellt. Die hohle Kohlenanode  $F$ , durch deren Bohrung  $H$  dem Apparat frische Salzlösung zugeführt wird, ist von einem Diaphragma  $G$  umschlossen. Die verarmte Salzlösung fliesst mit dem Wasserstoff durch  $J$ , das Chlor durch  $I$  ab. Eine zweite Ausführungsform zeigt Fig. 22. Die Zylinderkathode ist hier durch ein dünnes, amalgamiertes Kupferband ohne Ende  $A$  ersetzt, welches kontinuierlich über zwei rotierende Zylinder rollt. (Der letztere Vorschlag ist ganz unpraktisch, weil das Blech durch die Amalgamierung brüchig wird und die Biegungen beim Transport über die Zylinder nicht auf die Dauer verträgt. Ge-

1) Siehe „Jahrbuch der Elektrochemie“, Bd. 8, S. 505.

2) Siehe auch Hermite und Dubosc, D. R.-P. Nr. 67851.

eigneter wäre wohl eine mit ihrem unteren Teil in  $A^{\pm}$  eintauchende vertikal rotierende Kupferscheibe.)

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Alkali-, bzw. Erdalkalimetallen und der Hydroxyde derselben aus den entsprechenden Salzen, darin bestehend, dass eine Lösung dieser Salze der Elektro-

Fig. 21.

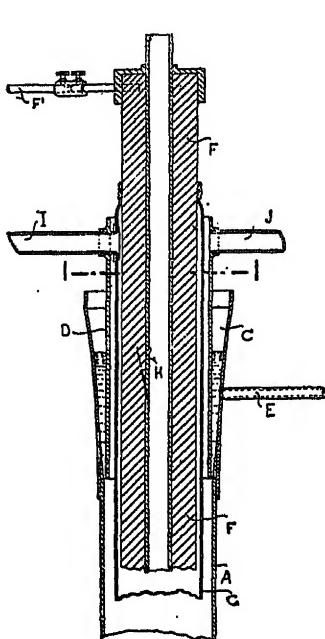


Fig. 19.

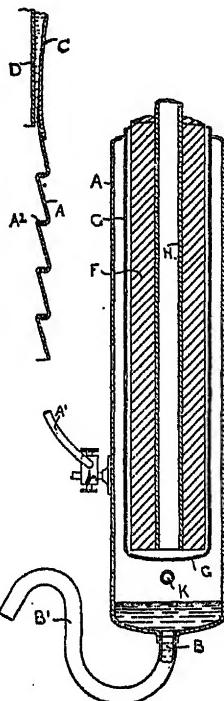


Fig. 20.

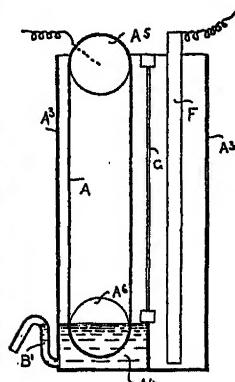


Fig. 22.

lyse unter Anwendung von Kathoden, welche mehr oder weniger aus einer fliessenden oder bewegten Quecksilberschicht gebildet werden, unterworfen werden.

2. Das unter 1. geschützte Verfahren ist derart ausgeführt, dass man das Quecksilber über die Fläche der Kathode fliessen lässt oder letztere durch das Quecksilber hindurchführt.

3. Zur Ausführung des unter 1. und 2. geschützten Verfahrens ist ein elektrolytischer Zersetzungssapparat, dessen Kathoden mit horizontalen Wellen oder Rippen versehen sind, um ein längeres Verweilen des Quecksilbers auf der Kathode herbeizuführen.

5. Barsano.

Patentiert: Frankreich, Nr. 301198 vom 13. Juni 1900.

Das Quecksilber wird in einen Topf mit undurchlässigen Seitenwänden, aber porösem Boden, gegeben, auf welch letzterem die dünne Schicht Quecksilber lagert; der Topf ist mit seinem unteren Teile in die Chlornatriumlauge eingetaucht, die in einem Bottich untergebracht ist, in welchem eine, mit dem positiven Pol der Dynamomaschine verbundene Platinlamelle sich ringförmig schliesst. Im Innern und an der Oberfläche des Quecksilberkörpers sind einige, mit Wasser übergossene Stücke geschmolzenes Schwefeleisen verteilt. Das Quecksilber wird mittels einer in dasselbe eintauchenden Eisenspirale mit dem negativen Pol in Verbindung gebracht. Das bei Durchgang des elektrischen Stromes sich bildende Natriumamalgam wird augenblicklich wieder zersetzt, unter Bildung von kaustischer Soda und Wasserstoff.

Der Erfinder ist der Meinung, dass er durch diese Vorrichtung im stande sein wird, das Quecksilber, ohne Bewegung desselben, zu gleicher Zeit amalgamieren und wieder entamalgamieren zu können.

6. Bell.

Patentiert: Deutschland, Nr. 95764 vom 24. Oktober 1896;

Belgien, Nr. 157282	Juni 1901;
England, Nr. 20542	1895;
"      " 11133	1896;
"      " 25890	1899;
"      " 10655	1902;

Vereinigte Staaten, Nr. 673754;

      "      " " 737566.

Zunächst sei der Inhalt des englischen Patentes Nr. 20542 vom Jahre 1895 wiedergegeben<sup>1)</sup>.

Der aus Gusseisen ausgeführte Apparat setzt sich aus den Anodenkammern *a*, den Kathodenkammern *e* und einer zu oberst angeordneten Kammer *i* zusammen, von welch letzterer aus die beiden ersten zugänglich sind.

Die aus Kohle oder anderem geeigneten Material hergestellten Anoden *b* stehen mit der Bodenplatte *C* der Kammer *a* in Verbindung: sie sind hohl und an den Enden offen, so dass das hier frei

1) „Jahrbuch der Elektrochemie“, Bd. 3, S. 283 bis 284.

werdende Chlor möglichst ungehindert durch die Trichter  $b^1$  und die Röhre  $B^2$  entweichen kann. Durch die Bolzen  $p^3$ , die Platte  $c$  und die Leitung  $x$  erhalten die Anoden Verbindung mit der Stromquelle.

Im wesentlichen besteht die Kammer *a* aus dem Gusseisenringe, welcher die Seitenwand bildet, der Metallplatte *c* und der

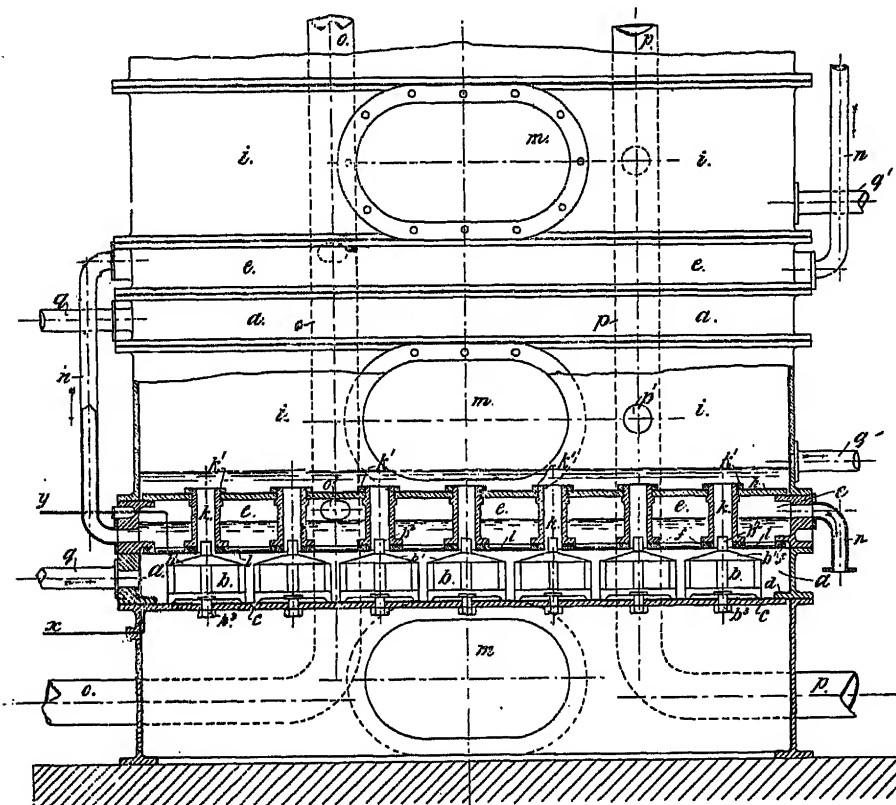


Fig. 23.

Bodenplatte der Kammer *e*. Die Ringwand von *a* besitzt nach aussen vorspringende Flansche, mit Hilfe deren sie mit gleichen Flanschen der über und unter ihr liegenden Kammern verschraubt ist. Auf einem nach innen vorspringenden Flansch *d* ist die Platte *c* befestigt. Es kann also die Platte *c* mit allen darauf befestigten Anoden *b* in die Kammer herabgelassen werden, wie man durch Entfernung der Platte *h* Zugang zu dem Quecksilber und dessen Unterlage hat.

Die Kathodenzelle besteht ebenfalls aus einem geflanschten Gusseisenringe als Seitenwand, dem Metallrahmen *f* und der oberen Metallplatte *h*. Durch die beiden letzteren führen die Rohre *k* hindurch. Der Rahmen *f* setzt sich aus durch Rippen verbundenen Ringen zusammen, auf denen die unteren Flansche der Rohre *k*

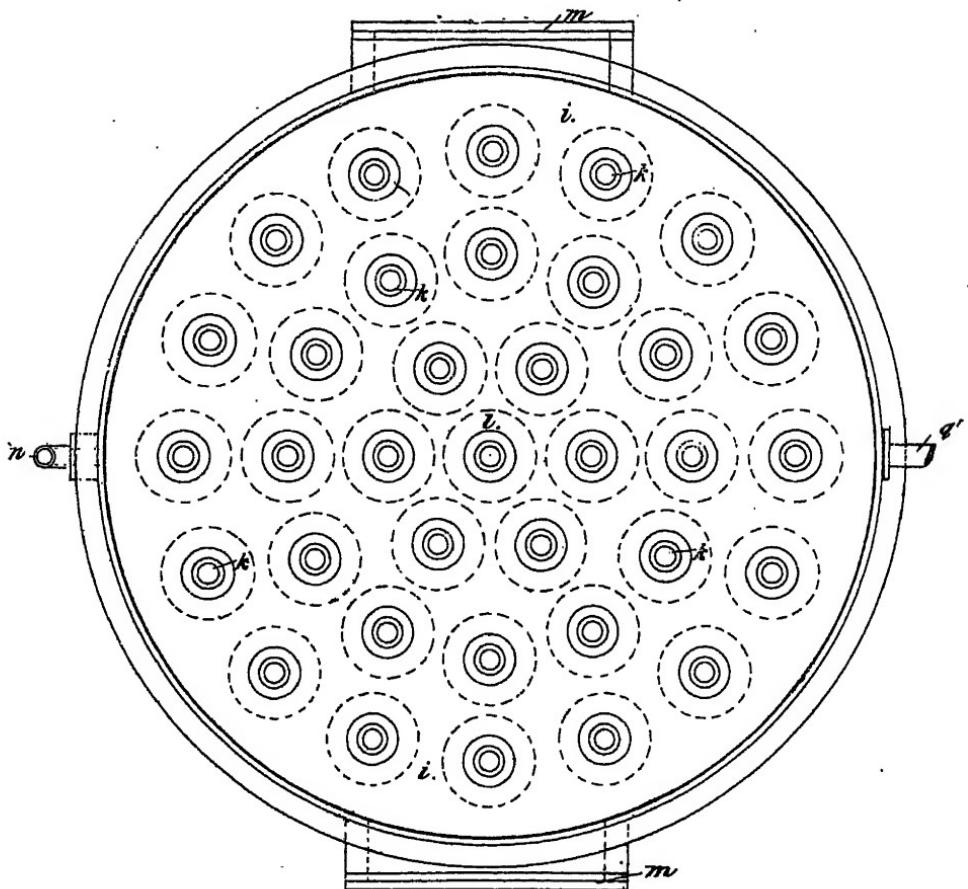


Fig. 24.

befestigt sind. Es wird auf diese Weise ein Skelettkörper gebildet, dessen freie Räume mit dem porösen Material *l* (Ton, Asbest oder dergleichen) gefüllt sind. Dieses poröse Material nun bildet die Unterlage für das als Kathode fungierende Quecksilber, das so auf der Oberfläche der Salzlauge in *a* in der Schwebe erhalten wird. Die Leitung *y* vermittelt die Verbindung des Quecksilbers mit der Stromquelle.

Die Kammer  $i$  ist beträchtlich tiefer gebaut als die anderen,  $a$  und  $e$ , damit ein Mann Platz genug darin findet, beim Zusammensetzen des Apparates oder bei Betriebsstörungen innerhalb dieser Kammer zu arbeiten, indem er die Bolzen an dem Flansche  $d$  oder die Verschraubungen  $k^1$  der Röhre  $k$  befestigt oder lockert. Auf der anderen Seite ist die Zelle  $a$  so flach wie nur möglich gebaut (sagen wir etwa 150 mm), um die Elektrodenentfernung so kurz, wie nur irgend tunlich, zu machen. Der Zugang zu der Kammer  $i$  erfolgt durch die Mannlöcher  $m$ .

Was die Flüssigkeitsführung betrifft, so leitet man das zur Aufnahme des Alkalihydrats bestimmte Wasser durch die Rohrleitungen  $n$  von einer Kathodenzellenreihe zu der anderen. Die Flüssigkeitshöhe in jeder Zelle wird dann durch die oberen offenen Enden der Verbindungsrohre  $n$  bestimmt, indem das Überlaufende in die nächste Zelle an deren Boden eingeführt wird, wie dies bei den Kolonnenapparaten der Ammoniak- und Spiritusfabriken durchgeführt wird. Man kann diesen Apparat gerade wie bei den eben genannten Kolonnenapparaten so hoch bauen, also mit so vielen übereinander angeordneten Zellenreihen versehen, wie es die Festigkeit des Baumaterials oder die sonstigen Verhältnisse zulassen. Der Wasserstoff wird aus den Zellen  $e$  durch ein Hauptleitungsrohr  $o$  abgeführt, das mit den einzelnen Zellen durch Zweigrohre  $o^1$  verbunden ist. In ähnlicher Weise wird das Chlor aus den Zellen  $i$  durch Zweigrohre  $p^1$  einer Hauptleitung  $p$  zugeführt. Die Salzlauge strömt den Zellen  $a$  durch die Rohrleitung  $q$  zu, fliesst dann durch die Röhre  $k$  in die Kammern  $i$  über, um dann von hier aus durch Röhre  $q^1$  abzufließen.

Die Zuleitungsrohre stehen mit einem Laugenbehälter in Verbindung, in welchem die Salzlösung durch fortwährenden Zusatz frischen Salzes auf ihrem Sättigungsgrade erhalten wird. Durch diesen Lösungsprozess wird auch die Temperatur des Elektrolyten, welchen man innerhalb der Anodenzenlen zur besseren Austreibung des Chlors erwärmt, auf einer für die Arbeit günstigen Höhe gehalten. Die ganze Anordnung dieser Zirkulationsvorrichtung ist ferner so gehalten, dass dem Gewicht des Quecksilbers und der auf letzterem ruhenden Alkalilauge ein entsprechender Gegendruck entgegengesetzt wird.

Die Innenflächen der Metallwandungen der Zelle  $a$  sind mit einer Isolierschicht bedeckt. Letztere ist in Fig. 24 durch verstärkte Linien angedeutet. Auch die Innenwandungen der Kammer  $i$  und die Oberflächen aller mit der chlorhaltigen Lauge in Berührung

kommenden Verschraubungen und sonstigen Apparateile sind in gleicher Weise geschützt.

Das englische Patent Nr. 11133 vom Jahre 1896<sup>1)</sup> beschreibt eine andere Form des Elektrolyseurs und betrifft speziell die Konstruktion der Anoden.

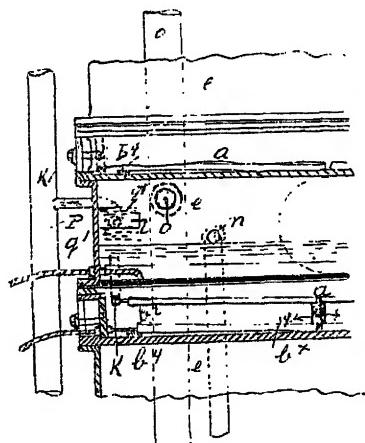


Fig. 25.

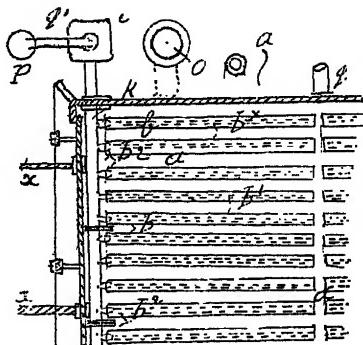


Fig. 26.

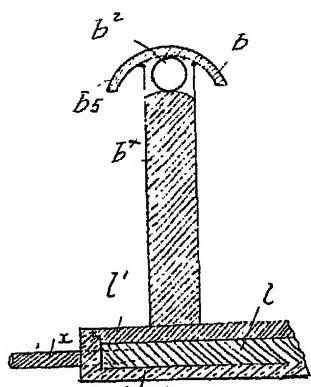


Fig. 27.

Die Anodenräume *a* und die Kathodenräume *e* sind abwechselnd in einer senkrechten Reihe aufgebaut. Den Deckel des Anodenraumes bildet eine Platte aus Asbest oder ähnlichem Material, welche von einem offenen Rost aus isolierendem Material getragen wird und die als Kathode dienende Quecksilberschicht trägt. Die Kathodenlauge fliesst von einem Kathodenraum durch einen Überlauf in den nächsten vermittelst der Leitungen *n* und nimmt successiv an Konzentration zu. Die Chloridlösung fliesst durch das Rohr *q* zu den Anodenräumen und fliesst aus denselben mit dem entwickelten Chlor durch das Rohr *K* zu einem Reservoir *i*, in welchem sie ein höheres Niveau als die Lauge im nächsten Kathodenraum einnimmt, um das Gewicht des Diaphragmas u. s. w. auszugleichen. Der Wasserstoff wird durch das Rohr *o* abgeleitet.

Der Wasserstoff wird durch das Rohr *o* abgeleitet.

1) Siehe „The illustrated official Journal“ 1897, Nr. 458, S. 1675.

Es sind ferner verschiedene Formen der Anoden beschrieben. Dieselben sind stets dadurch gekennzeichnet, dass sich die Gase in einer Art Deckel ansammeln können, von welchem sie abgeleitet werden. In jedem Anodenraum sind zwei Reihen Anoden. Jede einzelne Anode besteht aus einer Platte  $b$  aus Kohle oder anderem widerstandsfähigen Material, welche bei  $e$  in Blei eingegossen ist. Die Anoden stehen in dem Trog  $b_3$  und sind mit dem Leiter  $x$

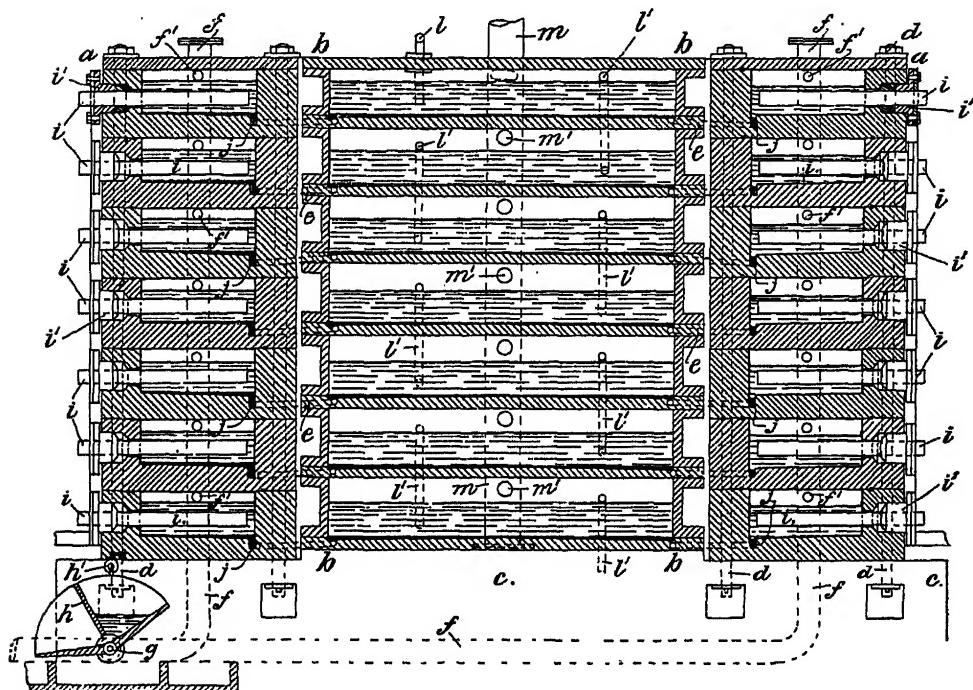


Fig. 28.

verbunden. An der höchsten Stelle ist das Rohr  $b_2$  und darüber der Deckel  $b_1$  angebracht, welcher mit einer nichtleitenden Schicht  $b_5$  überzogen ist. Die Anoden sind mit der Stange  $b_4$  verbunden. Die Rohre  $b_2$  leiten das entwickelte Chlor zu dem Rohr  $k$  und von hier durch das Rohr  $q'$ , durch  $i$  und  $k'$  zur Leitung  $p$ . Durch diese Anordnung wird das Chlor rasch abgeleitet und die Polari-sation vermieden. Um den Anoden grössere Leistungsfähigkeit zu verleihen, kann man in der Mitte der Kohlenplatten eine Bleistange einsetzen. Die Platten können auch ring- oder strahlenförmig angeordnet sein oder man kann senkrecht stehende Stäbe benutzen, welche dann jeder mit einem Deckel aus nichtleitendem oder durch

einen nichtleitenden Überzug bestehendem Material versehen sind. Bei einer anderen Anordnung steigt das Chlor durch Rohre auf, welche durch die Kathodenräume gehen.

Wieder eine geänderte Anordnung beschreibt das englische Patent Nr. 25890 vom Jahre 1899<sup>1)</sup>.

Eine grössere Anzahl von Anodenkammern *a* ist senkrecht übereinander gebaut und das System mittels starker Schrauben-

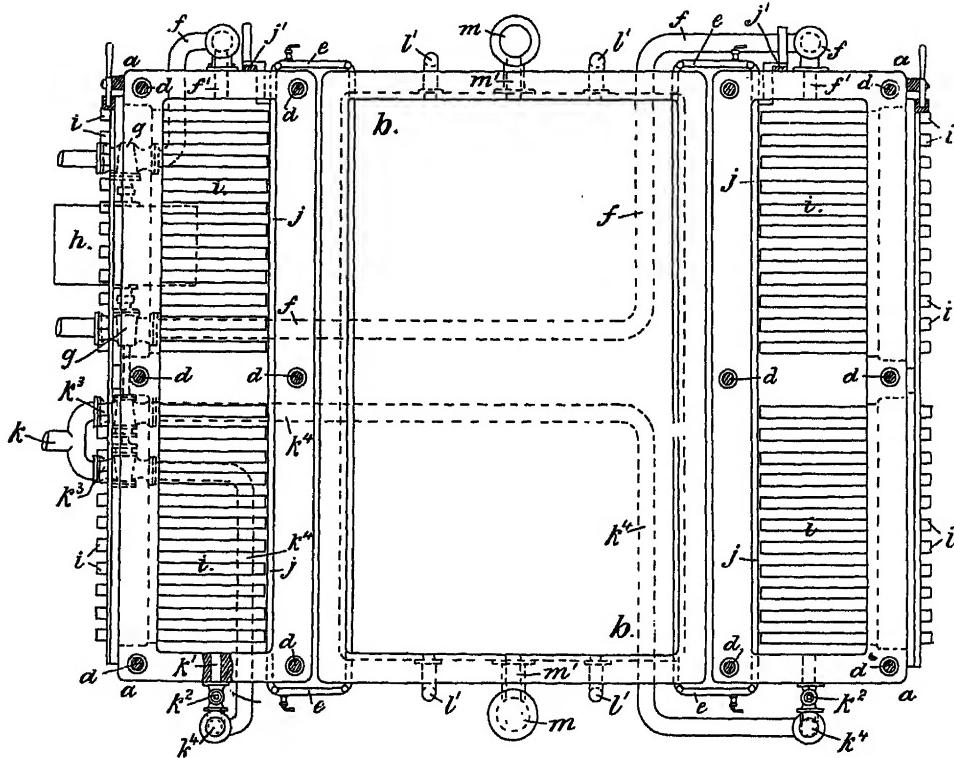


Fig. 29.

bolzen *d* mit dem Boden *e* verankert. Zwischen zwei derart aufgebauten Türmen wird ein solcher zur Aufnahme der Kathodenräume *b* errichtet, derart, dass zu beiden Seiten eines Kathodenraumes eine Anodenkammer sich befindet.

In letztere führt durch die Stopfbüchse *i*<sup>1</sup>, die Kohlenanode *i*; das an derselben entwickelte Chlor sammelt sich durch die Zweigleitungen *f'* in das Hauptrohr *f*. Der Boden jeder Anodenkammer neigt schwach gegen *b* hin und steht mit jedem Raum *b* durch

1) Siehe „Zeitschr. f. Elektrochemie“, Bd. 5, S. 418 bis 419.

eine Rinne  $j$  und eine Leitung  $e$  in Verbindung. Alle Räume  $a$  werden mit dem flüssigen Elektrolyten gefüllt und so viel Quecksilber zugegeben, dass der Boden jeder Zelle  $a$  und  $b$  davon bedeckt und die Rinnen  $j$  und Kanäle  $e$  damit gefüllt sind. In die Räume  $b$  strömt der aufgelöste Elektrolyt in langsamem Lauf durch das Rohr  $l$  und fliesst durch die Überläufe  $l^1$  in die nächst tieferen Kathodenzellen hinab. Tritt der Strom in Tätigkeit, so entwickelt

Fig. 30.

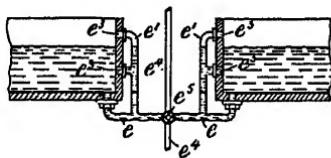
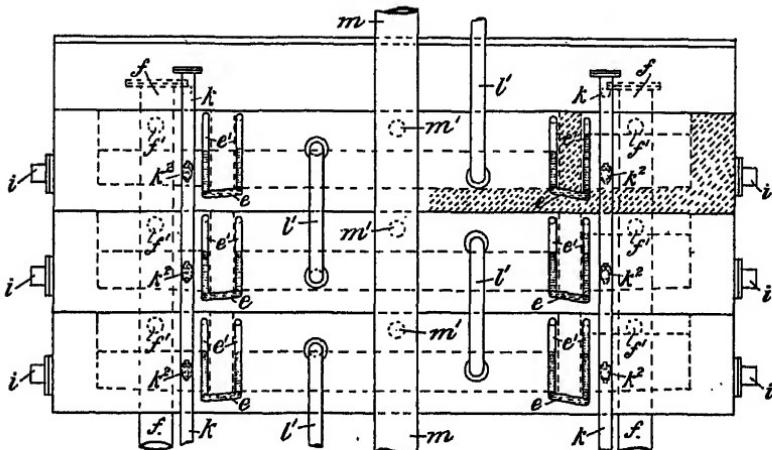


Fig. 31.

sich zunächst an den Anoden  $i$  jedes Zellenturmes  $a$  Chlor. Verschliesst man nun etwa das Hauptrohr  $f$  des rechten Turmes und öffnet das linke Hauptrohr  $f$ , so ist das Quecksilber in den Kammern  $a$  rechts durch den Gasdruck genötigt, von hier nach  $b$  und den linken Kammern  $a$  zu wandern. Das in  $b$  abgeschiedene Alkalimetall vereinigt sich mit dem Quecksilber und oxydirt sich langsam. Wird umgekehrt das linke Rohr  $f$  verschlossen und rechts  $f$  geöffnet, dann fliesst das  $Hg$  von links nach rechts zurück, wodurch dem sich abscheidenden Alkalimetall eine stets frische Quecksilberfläche dargeboten wird. Das wechselseitige Öffnen

und Schliessen der beiden Röhren  $f$  wird durch Überlauf  $hh^1$  oder eine ähnlich wirkende mechanische oder elektrische Vorrichtung bewerkstelligt, die abwechselnd auf die beiden Hähne  $gg$  in entgegengesetztem Sinne wirkt. Die Speisung der Anodenzenellen erfolgt durch die Rohrleitungen  $kk^4$  mit den Hähnen  $k^3$ ; der Zufluss zu jeder einzelnen Kammer wird reguliert durch die kleinen Hähne  $k^2$ . Die Metallstreifen  $j^1$  vermitteln den Kontakt zwischen dem  $Hg$  und dem negativen Pol der Stromquelle. Zur Ableitung des an den Kathoden entwickelten Wasserstoffes dient das Hauptrohr  $m$  mit den Zweigen  $m^1$ .

Zur Beobachtung der Niveaudifferenz zwischen den zusammengehörenden Zellen  $a b a$  dient eine Reihe von U-Röhren  $ee^1$ , die ausserhalb der Zellen sichtbar angebracht werden.

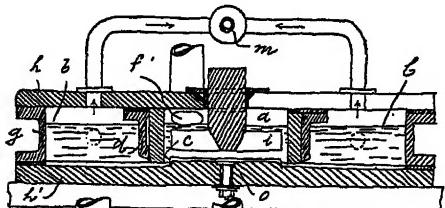


Fig. 32.

Fig. 28 stellt einen Vertikal-, Fig. 29 einen Horizontalschnitt durch das Zellsystem dar; Fig. 30 veranschaulicht das selbe von aussen.

Bei der in der amerikanischen Patentschrift Nr. 737566 beschriebenen Anordnung besteht der Apparat aus

einem Zersetzungsräum mit Quecksilberkathode und einem Oxydationsraum für das Amalgam, welche beide am unteren Ende kommunizieren, so dass das Quecksilber von einem Gefäß in das andere fließen kann. Ausserdem enthält der Apparat ein Ventil, zur Kontrolle des Gasdruckes in beiden Kammern und zur Bewegung des Quecksilbers von einem Raum in den anderen. Das Ventil wird von einem Elektromagneten in Gang gesetzt. Die Kontakte vermittelt ein mit flüssigem Metall gefülltes Kontaktgefäß, welches mit der Ventilkontrollkammer in Verbindung steht, so dass der Druck in der Kammer auf die Flüssigkeit im Kontaktgefäß wirkt. Die Kontakte sind in verschiedener Höhe angebracht.

Nach dem englischen Patent Nr. 10655 besteht der Elektrolyseur (Fig. 32) aus einem Anodenraum  $a$  mit Anoden  $c i$  und zwei Amalgamzersetzungszellen  $b b$ . Auf dem Boden der drei Zellen liegt Quecksilber; durch eine automatische, durch den Druck des sich in  $C$  entwickelnden Wasserstoffes in Funktion gesetzte Vorrichtung wird das  $Hg$  aus  $b b$  periodisch in  $a$  hinein- und wieder herausbefördert.

7. Boult.

(American alkali Co.)

Patentiert: England, Nr. 15579 vom 1. August 1901.

Dieser Apparat (Fig. 33) ist von ähnlicher Art wie die später beschriebenen Rhodin-Elektrolyseure. Ein äusserer, feststehender Behälter (1) enthält einen glockenförmigen, auf seiner Achse beweglichen Behälter (2), mit hydraulischem Verschluss (18). Der Elektrolyt gelangt durch die mittlere Röhre in die Kammer 12 und tritt bei 15 aus. Das Chlor entweicht bei 14.

8. Brunel<sup>1)</sup>.

Patentiert: Deutschland, Nr. 96020 vom 18. Mai 1897.

Der Apparat (Fig. 34) besteht aus zwei ineinander angeordneten Kufen A und C mit trichterförmig geneigten Röhren b, bzw. d,

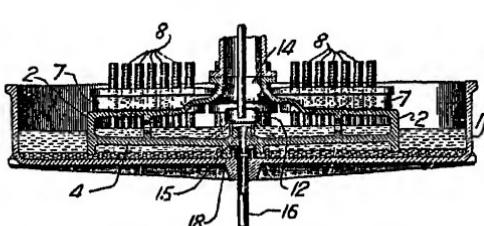


Fig. 33.

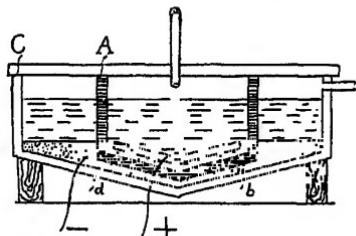


Fig. 34.

deren Zwischenraum von dem als Kathode dienenden Quecksilber ausgefüllt wird, so dass das an dem porösen Boden b der inneren Kufe A, welche die Anode enthält, sich bildende Amalgam beständig an diesem nach der Seite emporsteigt, woselbst es entweder einer sofortigen Zerlegung (z. B. durch Wasser) unterliegen oder durch eine Rohrleitung direkt abgeleitet werden kann.

Diese Art des Berührungswechsels zwischen Quecksilber und Salzlösung ist einer ganzen Reihe Zufälligkeiten unterworfen. Das Prinzip ist eigentlich kein anderes als das von Hargreaves verwandte, nur dass Brunel statt einer festen eine flüssige Kathode verwendet. An sich aber ist es widersinnig, sich des Vorteiles, den man mit der Verwendung einer Quecksilberkathode erzielt, nun dadurch zu begeben, dass man doch wieder ein Diaphragma einschaltet.

1) Siehe „Zeitschr. f. Elektrochemie“, Bd. 7, S. 927.

9. Castner.

Patentiert: Deutschland, Nr. 88230 vom 14. September 1892;

„ „ 77064 „ 7. Juni 1893;

England, Nr. 16046 vom 7. September 1892;

„ „ 10584 1893;

Belgien, Nr. 101357 vom 13. September 1892;

„ „ 104972 „ 6. Juni 1893;

Frankreich, Nr. 224319 vom 13. September 1892 und  
6. Juni 1893;

Vereinigte Staaten, Nr. 518135 1894;

“ “ „ 528332 1894.

Unter dem Namen Mauran:

Vereinigte Staaten, Nr. 674927;

“ “ „ 674930;

“ “ „ 674931;

“ “ „ 674932;

“ “ „ 674933;

“ “ „ 674934.

Das Hauptpatent dieser Gruppe bildet das D. R.-P. Nr. 88230 mit den entsprechenden Auslandspatenten. Dasselbe lautet:

Es ist bekannt, dass aus einer Chlornatriumlösung das Natrium durch elektrolytische Fällung unter Anwendung von Quecksilber als Kathode ausgeschieden werden kann, ebenso wie die Benutzung von Natriumamalgam in einer Primärbatterie als bekannt anzusehen ist.

Vorliegende Erfindung besteht in einem Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Alkalihydroxyd und Chlor aus Alkalichloriden durch Verwendung von Zellen, die hintereinander geschaltet und miteinander ausschliesslich durch flüssiges Metall, zweckmässig Quecksilber, elektrisch verbunden sind; dieses Metall wird in ständiger Bewegung erhalten, um das in der ersten Zelle (aus welcher das Chlor als Gas entweicht) niedergeschlagene Alkalimetall in die zweite Zelle überzuführen, in welcher das durch das Quecksilber und Alkalimetall gebildete Amalgam als Anode wirkt und in Gegenwart von Wasser das Alkalimetall unter Bildung von Alkalihydroxyd abgibt.

Die Erfindung erstreckt sich auch auf ein Hilfsmittel, durch welches die Bildung schädlicher Nebenprodukte, besonders von Quecksilberoxyd, bei diesem Verfahren verhindert wird; es ist dies besonders für die kommerzielle Durchführung des letzteren von Wesentlichkeit. Wenn es sich z. B. um die Herstellung von reinem

Ätznatron aus Chlornatrium nach dem vorliegenden Verfahren handelt, so muss natürlich notwendigerweise ebensoviel Natrium in einer gewissen Zeit in der ersten Zelle gefällt werden, als in der zweiten Zelle in derselben Zeit frei wird, da, wenn kein Natrium in dem Quecksilber vorhanden ist, während sich dieses in der zweiten Zelle befindet, eine Oxydation des Quecksilbers, d. h. schwer wiegende Verluste eintreten würden.

Nun ist in der zweiten Zelle (Ätznatronzelle) die Wirksamkeit stets 100 Prozent; in der ersten Zelle (Chloridzelle) dagegen ist es infolge der teilweisen Zersetzung des Wassers oder, was dasselbe besagt, infolge der Wiederverbindung eines Teiles des Natriums praktisch unmöglich, eine Wirksamkeit von 100 Prozent zu erzielen; deshalb ist es zur Verhinderung der Oxydation des Quecksilbers von Wesentlichkeit, dass mehr Strom durch die erste, als durch die zweite Zelle tritt. Dies lässt sich nun in verschiedener Weise erreichen:

1. Indem man den Strom eine Zeit lang nur durch die erste Zelle treten lässt, bis eine gewisse Menge Natrium abgeschieden worden ist, worauf der Strom so lange durch beide Zellen geleitet wird, bis fast das ganze Natrium, welches sowohl während dieser Zeit gebildet, wie vorher in dem Quecksilber niedergeschlagen worden, in der zweiten Zelle zur Abgabe gelangt ist; alsdann wird in derselben Weise fortgefahrene.

2. Durch Verwendung von zwei Dynamos, deren gesamter Strom durch die erste Zelle geht, während nur ein Teil des Stromes durch die zweite Zelle geleitet wird.

3. Durch Anwendung eines Hauptstromkreises und Kurzschliessung eines Teiles desselben.

Es ist zweckmässig, gleichgültig, welche Methode zur Anwendung gelangt, den Strom so zu regeln, dass stets etwa 0,2 Prozent Natrium in dem Amalgam erhalten bleibt.

Die elektromotorische Kraft, welche in der ersten Zelle zur Zersetzung des Chlornatriums in seine Elemente, Chlor und Natrium, erforderlich ist, ist theoretisch etwa 3 Volt, während die in der zweiten Zelle durch die Zersetzung des Natriumamalgams erzeugte elektromotorische Kraft theoretisch 0,7 Volt beträgt. Im praktischen Betrieb werden mit einem Strom von etwa 4 Volt und 450 Amp. gute Resultate erzielt, und der Unterschied in dem Strome, welcher durch die erste Zelle geht, gegenüber dem die zweite Zelle durchfliessenden muss natürlich derart bemessen, bezw. geregelt werden, dass er der in der ersten Zelle erzielten Wirksamkeit entspricht.

Fig. 35 u. 36 sind eine Schnittdarstellung und Oberansicht einer einfachen Ausführungsform eines elektrolytischen Apparates mit zwei Abteilungen.

Fig. 37 u. 38 stellen ebenfalls Schnitt und Oberansicht eines Apparates oder einer Zelle mit drei Abteilungen dar; diese Ausführungsform eignet sich besonders für den Grossbetrieb des Verfahrens.

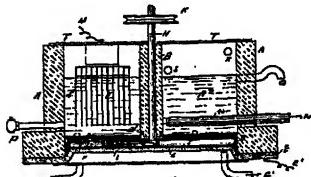


Fig. 35.

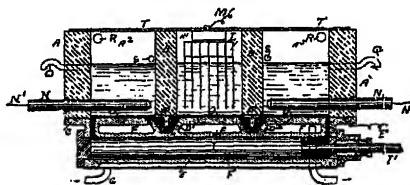


Fig. 37.

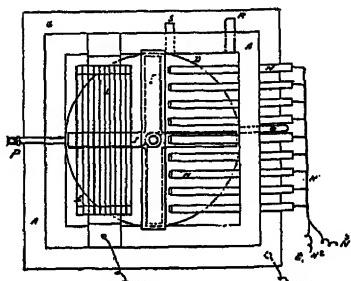


Fig. 36.

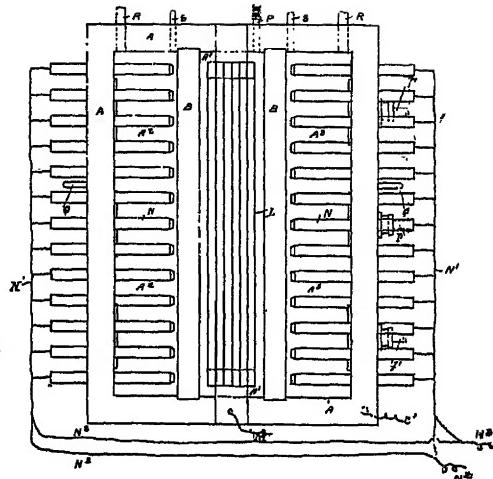


Fig. 38.

Fig. 39 u. 40 zeigen in Übersichtsdarstellungen die verschiedenen Methoden der Herstellung der elektrischen Verbindungen bei dem durch Fig. 35 veranschaulichten Apparat, um stets Natrium in dem Quecksilber zu erhalten.

Bei dem Apparat nach Fig. 35 u. 36 ist die viereckige Zelle *A* durch eine undurchlässige Scheidewand *B* in zwei Kammern, bezw. Abteilungen *A<sup>1</sup>* *A<sup>2</sup>* geteilt. Der untere Teil der Zelle ist bei *D* rund ausgeführt und der Boden durch eine Metallplatte *E* geschlossen, unter welcher ein hohler Raum oder Wassermantel *F* vorgesehen ist, dem durch Rohre *G* *G'* Wasser oder ein anderes Kühlmittel

zugeführt wird. Die elektrische Verbindung der Bodenplatte  $E$  ist mit  $E'$  bezeichnet. Durch die Scheidewand  $B$  geht eine Spindel  $H$ , welche unten mit radialen Schraubenblättern  $I$  und oben mit einer Antriebsscheibe  $K$  ausgestattet ist. Die negativen Elektroden  $L$  sind zusammengespannt in der Kammer  $A^1$  aufgehängt und an die Leitung  $M$  angeschlossen.

Die positive Elektrode  $N$  tritt in die Kammer  $A^2$  hinein und ist an die Leitung  $N^1$  angeschlossen, die sich in zwei Arme  $N^2 N^3$  teilt. Die Scheidewand  $B$  ist bei  $B'$  mit einem Metallschuh versehen, der indessen den Boden der Zelle nicht berührt. Mit  $O$  ist die Schicht Quecksilber

oder anderes flüssiges Metall oder eine ebensolche Legierung bezeichnet. Die Abteilung  $A^1$  ist mit einem mit Abschlussorgan  $P$  ausgestatteten Auslass versehen, während der Auslass für die Flüssigkeit aus der Abteilung  $A^2$  mit  $Q$ , der für Gas mit  $R$  und der Einlass für die Flüssigkeit nach  $A^2$  mit  $S$  bezeichnet ist. Beide Kammern oder

Abteilungen sind durch Glas- oder andere Platten  $T$  abgedeckt.

Nach Fig. 37 u. 38 erhält die Zelle  $A$  zwei undurchlässige Scheidewände  $B B$ , so dass drei Kammern

$A^1 A^2 A^3$  gebildet werden, die am Boden miteinander kommunizieren, der durch den mit Kanälen  $D^1 D^2$  versehenen Metallkörper  $C$  geschlossen wird. In dem Metallboden  $E$  sind drei Zylinder angeordnet, die durch Kolbenstangen  $I^1$  in geeigneter Weise bewegte Kolben  $I$  aufnehmen. Hierdurch wird das Quecksilber wechselweise derart in die Zylinder eingezogen und aus ihnen herausgedrückt, dass abwechselnd eine Zirkulation des Quecksilbers von der

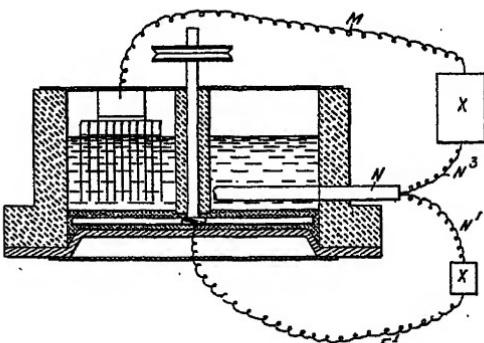


Fig. 39.

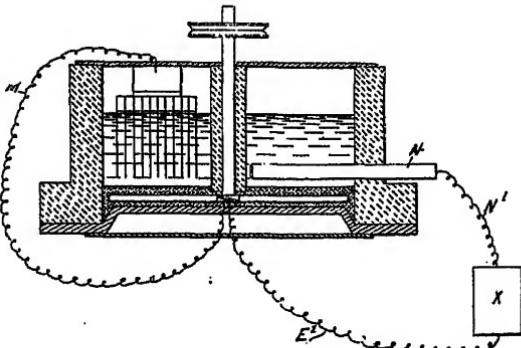


Fig. 40.

Zelle  $A^2$  nach  $A^1$  und von  $A^1$  nach  $A^3$  oder von  $A^3$  nach  $A^1$  und von  $A^1$  nach  $A^2$  veranlasst wird.

An die Bodenplatte  $C$  ist die Leitung  $E^1$  angeschlossen, und es ist zur Kühlung ein Wassermantel  $F$  vorgesehen, der durch die Rohre  $G$   $G^1$  gespeist und entleert wird. Die negativen Platten  $L$  sind miteinander verspannt, hängen in der Kammer  $A^1$  und sind an die Leitung  $M$  angeschlossen, während die positiven Elektroden  $NN$  in die Kammern  $A^2$   $A^3$  treten und mit der bei  $N^2$   $N^3$  verzweigten Leitung  $N^1$  verbunden sind. Die Scheidewände  $B$  haben längs der Unterkante Metallschuhe  $B'$   $B'$ , welche in den Kanälen  $D^1$   $D^2$  in Quecksilber eintauchen, dessen Spiegel mit  $O$  bezeichnet ist. Der Auslass der Abteilung  $A^1$  ist bei  $P$  mit Abschlussorgan versehen und der Auslass für die Flüssigkeit aus  $A^2$  und  $A^3$  ist wiederum mit  $Q$ , derjenige für Gas mit  $R$  und der Flüssigkeiteinlass mit  $S$  bezeichnet. Auch hier sind die Kammern durch Glas- oder andere geeignete Platten  $T$  abgedeckt.

Die Durchführung des Verfahrens mit einer der Fig. 35 u. 36 entsprechenden Zelle vollzieht sich folgendermassen: Nachdem die Zelle mit Quecksilber bis zum Stand  $O$  beschickt worden, bewirkt diese Quecksilberschicht zusammen mit der Scheidewand  $B$  und dem Metallschuh  $B'$ , der durch das Quecksilber unmittelbar amalgamiert wird, eine vollständige Trennung der aufzunehmenden Lösungen. Die Abteilung  $A^1$  wird mit Wasser oder einer verdünnten Lösung von Hydroxyd und  $A^2$  mit einer gesättigten Kochsalzlösung gefüllt. Alsdann wird das Rührwerk  $I$  langsam in Drehung versetzt und durch die Rohre  $G$  und  $G'$  Wasser durch den Mantel  $F$  treten gelassen.

Um nun nach der genannten ersten Methode Natrium in dem Quecksilber zu belassen, ist der Stromkreis dadurch zu schliessen, dass  $N'$  und  $E'$  (Fig. 35 u. 37) an die entsprechenden Dynamoklemmen etwa 1 Stunde lang angeschlossen werden, worauf diese Verbindung zu unterbrechen und der Strom von  $N'$  nach  $M$  etwa 9 Stunden lang treten zu lassen ist.

Nach der zweiten Methode, wonach zwei Dynamos  $X$  zur Verwendung kommen, wird, wie aus Fig. 39 deutlich ersichtlich, der erforderliche Zusatzstromkreis durch die Leitungen  $N' E'$  gebildet, während der Hauptstrom durch  $N^3 M$  geht. Wenn beispielsweise die Wirksamkeit der ersten Zelle 90 Prozent ist, dann ist  $\frac{1}{10}$  des Stromes, welcher durch  $N$  geht, durch  $E'$  zurückzuführen.

Nach der dritten Methode wird der beabsichtigte Erfolg durch Kurzschliessung eines Teiles des Stromkreises erzielt, wie aus

Fig. 40 ersichtlich, wonach beim Sinken des Natriumanteiles in dem Amalgam erheblich unter 0,2 Prozent der Widerstand für den Durchtritt des Stromes durch die zweite (oder Ätnatron-) Zelle wächst und der überschüssige Strom durch die Leitung  $E'$  zurücktritt.

Nach Beschickung und Anlassen des Apparates bei Einrichtung der Stromkreise nach einer der vorgenannten Methoden wird Chlor in der Abteilung  $A^2$  abgegeben und entweicht durch die Öffnung  $R$  in einen geeigneten Sammler. Die Lösung, welche durch zeitweises Zusetzen von Salz gesättigt erhalten wird, kann abgezogen und durch eine frische, von Hypochloriten oder Calciumsulfat freie Lösung ersetzt werden; wenn sich diese Stoffe in der Chloridlösung in erheblicher Menge vorfinden, so stören sie die erfolgreiche Durchführung des Verfahrens.

Beim Beginn des Verfahrens wird, da die schwache Ätnatronlösung in  $A'$  ein schlechter elektrischer Leiter ist, der Widerstand ein hoher sein; sobald diese Lösung indessen konzentriert wird, fällt der Widerstand erheblich. Bei dem kontinuierlichen Betrieb wird, nachdem die Lösung in  $A'$  eine gewisse Konzentration erreicht hat, letztere dadurch erhalten, dass in die Abteilung im Verhältnis der Bildung des Ätnatrons langsam Wasser eintreten gelassen wird, während bei  $P$  eine Ätnatronlösung von gleichmässiger Konzentration abgezogen wird. Auf diese Weise wird ohne Veränderung des Flüssigkeitsspiegels in der Abteilung ein ständiger Strom abfliessender Ätnatronlösung aufrecht erhalten.

Die Fig. 37 u. 38 stellen einen grösseren und ökonomischer arbeitenden Apparat dar, dessen Arbeitsweise indessen dieselbe ist; Vorteile dieses Apparates sind die Doppelkammern für Chlornatriumlösung, die verhältnismässig geringe erforderliche Menge Quecksilber und die zweckmässige Einrichtung zur Bewegung des Quecksilbers. Die dargestellten drei Abteilungen haben dieselbe Grösse. Die Höhe der Quecksilberschicht beträgt etwa 3 mm. Es ist danach dasselbe Gewicht Quecksilber in jeder Abteilung, und die vereinte Leistung der drei kleinen Kolbenpumpen  $I$  ist bei jedem Hub gleich dem von dem Quecksilber in jeder Abteilung beanspruchten Raum. Wenn z. B. die Grösse einer Zelle für eine 3 mm tiefe Quecksilberlage 30 Gewichtsteile Quecksilber oder 10 Gewichtsteile für jede Abteilung erforderlich, so wird die vereinte Leistung der drei kleinen Pumpen für jeden Hub auf 10 Gewichtsteile bemessen, und es werden tatsächlich 40 Gewichtsteile Quecksilber benutzt. Bei jedem Hub der sich sehr langsam bewegenden Pumpen ändert das Quecksilber oder Amalgam vollständig seine

Lage, und da die Pumpen sich während der Elektrolyse ständig bewegen, fliesst das Quecksilber kontinuierlich aus einer Anodenabteilung in eine Kathodenabteilung, und umgekehrt.

Die als Anoden benutzten Kohlen zerfallen langsam und können nach Erfordern nach innen bewegt werden; von Zeit zu Zeit sind neue Elektroden einzuziehen.

Die erhaltene starke Ätznatronlösung wird abgedampft und erzeugt chemisch reines Ätznatron, ein Produkt, welches in fabrikatorischer Weise bisher nicht dargestellt worden ist.

Die beschriebenen Anordnungen der Apparate und ihrer Teile sind nur zur Erläuterung des Verfahrens und als Beispiel für die Einrichtung eines Apparates aufzufassen, bei welchem bewegtes flüssiges Metall als Mittel zur Trennung der beiden Lösungen in einer elektrolytischen Zelle während der Elektrolyse zur Anwendung kommt, wodurch die Benutzung eines bei ähnlichen elektrolytischen Verfahren bisher stets als notwendig erachteten porösen Diaphragmas vollständig umgangen wird.

Es kann natürlich bei dem vorbeschriebenen Verfahren das Chlornatrium auch durch Chlorkalium ersetzt werden, in welchem Falle in der zweiten Zelle Kaliumhydroxyd erzeugt werden würde.

#### Patentansprüche:

1. Verfahren zur Elektrolyse von Alkalichloriden und Gewinnung von Chlor und Alkalihydroxyden, gekennzeichnet durch die Verwendung zweier hintereinander geschalteter, durch bewegtes flüssiges Metall, am besten Quecksilber, miteinander verbundener Zellen, in deren erster an der den Strom zuführenden Anode die Lösung des Alkalichlorids so zersetzt wird, dass das Chlor als Gas entweicht, während das Alkalimetall sich mit dem als Kathode wirkenden flüssigen Metall verbindet, um alsdann durch eine geeignete Bewegungsvorrichtung in die zweite mit Wasser oder einer verdünnten Hydroxydlösung beschickten, eventuell unter eigenem Kurzschluss stehende Zelle zu gelangen, in welcher es, als Anode dienend, unter Bildung von Alkalihydroxyd zersetzt wird, worauf das regenerierte, als Übertrager dienende Metall in die erste Zersetzungszelle zurückgeführt wird.

2. Behufs Vermeidung der Bildung von lästigen Nebenprodukten, besonders Quecksilberoxyden, in der zweiten Zelle bei dem nach Anspruch 1 gekennzeichneten Verfahren die Zuleitung eines Zusatzstromes in die erste Zelle oder die zeitweilige Aus-

schaltung der zweiten Zelle aus dem Hauptstromkreis, welcher dann nur durch die erste Zelle geht.

Der Erfinder musste anscheinend seine ursprünglichen Ansprüche den Anforderungen des deutschen Patentamtes anpassen und wesentlich einschränken, denn in den englischen Patenten, sowie in den Patenten jener Länder, welche keine Vorprüfung haben, hat sich Castner in den Patentansprüchen viel ausführlicher gehalten.

So lauten z. B. die Ansprüche des belgischen Patentes wie folgt:

1. Bei einem Verfahren zur elektrolytischen Zerlegung von Alkalosalzen die Anwendung eines beweglichen Körpers, eines Metalles oder einer flüssigen Legierung, um den Anodenraum von dem Kathodenraum der Zersetzungszelle abzutrennen, wobei durch dieses Metall oder diese Legierung der Strom geleitet wird.

2. Bei einem Verfahren zur elektrolytischen Zerlegung von Alkalosalzen die Anwendung eines Metalles oder einer Legierung zu dem Zweck, das Alkalimetall aus dem Anodenraum in den Kathodenraum zu befördern.

3. Bei einem Verfahren zur elektrolytischen Zerlegung von Alkalosalzen die Anwendung eines Metalles oder einer flüssigen Legierung, welche zwischen den beiden Abteilungen der Zersetzungszellen zirkuliert, als Stromleiter dient und welche sowohl als Anode, wie als Kathode wirken kann.

4. Bei einem Verfahren zur elektrolytischen Zerlegung von Alkalosalzen die Anwendung einer Zelle, die ausser den üblichen Anoden und Kathoden noch mit einer Schicht aus Metall oder einer flüssigen Legierung versehen ist, durch welche auf kombiniertem elektrolytischen und mechanischen Wege das Alkalimetall zirkuliert.

5. Bei einem Verfahren zur elektrolytischen Zersetzung von Alkalosalzen die Anwendung eines Metalles oder einer flüssigen Legierung, um die Rückzersetzung der Produkte der Elektrolyse zu verhindern.

6. Bei einem Verfahren zur elektrolytischen Zerlegung von Alkalosalzen die Ausnutzung jener elektrischen Energie, welche sich während des Verfahrens in den erzeugten Amalgamen und Legierungen ansammelt, und zwar zu dem Zweck, um die gegen-elektrmotorische Kraft, welche zur Bildung dieser Amalgame oder Legierungen erforderlich ist, zu vermindern.

7. Bei einem Verfahren zur elektrolytischen Zerlegung von Alkalosalzen die Anwendung des elektrischen Stromes zur Zerlegung der erhaltenen Amalgame oder Alkalilegierungen.

8. Bei einem Verfahren zur elektrolytischen Zerlegung von Alkalosalzen die kontinuierliche Erzeugung und Zerlegung eines Amalgams oder einer Alkalilegierung durch den elektrischen Strom und die Anreicherung dieses Amalgams oder dieser Alkalilegierung durch einen, durch den Anodenraum geleiteten Zusatzstrom, im wesentlichen wie beschrieben.

9. In einem elektrolytischen Apparat die Kombination einer Schicht aus Metall oder einer flüssigen Legierung mit den Elektrodenräumen, und zwar in der Weise, dass dieses Amalgam oder diese Legierung einen Teil des Stromkreises bildet und sich von einem Elektrodenraum zu dem andern bewegen kann, im wesentlichen wie beschrieben.

10. Bei einem elektrolytischen Apparat die Kombination eines Metalles oder einer Legierung, welche einen Teil des elektrischen Stromkreises bilden, mit den Anoden- und Kathodenräumen, und zwar in der Weise, dass das Metall oder die Legierung unter Zuhilfenahme mechanischer Mittel zwischen den Elektrodenräumen zirkulieren kann, im wesentlichen wie beschrieben.

11. In einem elektrolytischen Apparat die Kombination einer Anode und einer Kathode mit einem in Bewegung befindlichen Körper aus Metall oder einer flüssigen Legierung, und zwar in der Weise, dass letzterer die in den beiden Elektrodenräumen befindlichen oder im Entstehen begriffenen Stoffe voneinander trennt, im wesentlichen wie beschrieben.

Ausser dem vorstehend im deutschen Originaltexte und in den belgischen Ansprüchen wiedergegebenen Hauptpatente Castners sind von der amerikanischen Gründung des letzteren, der „Castner Electrolytic Alkali Co.“, Nebenpatente genommen worden, deren Inhalt aus den englischen Patenten Nr. 10974, 10975 und 10976 vom Jahre 1901 hervorgeht. Diese Patente betreffen:

a) Verbesserungen an den Anoden (engl. Patent Nr. 10974 vom 28. Mai 1901 der „Castner Electrolytic Alkali Co.“, Niagara Falls, N. Y.).

Anoden von geringem elektrischen Widerstand, welche besonders für die Elektrolyse von Chloridlösungen nach dem Castner-Verfahren geeignet sind, haben einen Querschnitt in Form eines umgekehrten T. Der untere Teil S ist erweitert und durchlöchert, um ein bequemes Entweichen des Chlors oder eines anderen, an

der Anode entwickelten Gases zu ermöglichen. Der senkrechte Teil dieser Anoden hat auf beiden Seiten eine Längsnut  $w$ , durch welche er in die Öffnung  $t$  des Deckels  $c'$  passt. Eine, im oberen Teil befindliche Reihe von Bohrungen  $u$  nimmt die, vorzugsweise aus Bogenlampenkohle bestehenden Stäbe  $V$  auf, deren Enden mit Kupfer oder Zinn überzogen und mit diesen Enden in dem zick-zackförmigen, womöglich aus Blei bestehenden Leiter  $y$  befestigt sind. Dieser zickzackförmige Leiter hat entsprechende Bohrungen zur Aufnahme der Kohlenstäbe, welche mit demselben, behufs Erzielung eines guten Kontaktes verlötet werden.

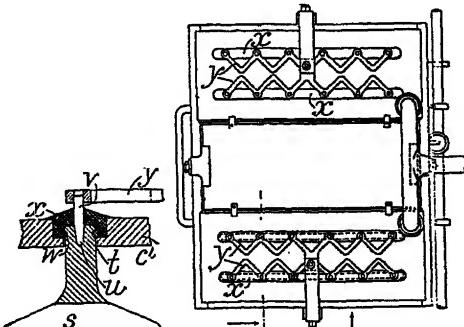


Fig. 41.

Fig. 42.

b) Verbesserungen an den Kathoden (engl.)

Patent Nr. 10975 vom 28. Mai 1901 der „Castner Electrolytic Alkali Co., Niagara Falls, N. Y.):

Man kann Kathoden von geringem elektrischen Widerstand herstellen, wenn man Streifen oder Platten  $j$  durch Bolzen mit Zwischenscheiben vereinigt. Diese Metallstreifen liegen nahe am Boden der Zelle und sind (siehe Fig. 43) bei  $j$  und  $j'$  gebogen, so dass die aufgebogenen Enden über die Wände der Zelle herausragen. Die Enden wurden zusammengelötet, in den dadurch gebildeten Klotz schneidet man ein Gewinde und schliesst dann durch die Schraube  $m$  die Elektrode an die negative Leitung  $g$  an. Oder man steckt die Metallstreifen (Fig. 45) in eine Form und umgiesst sie mit Eisen.

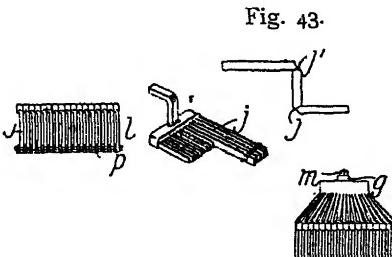


Fig. 44.

Fig. 45.

Fig. 46.

c) Verbesserungen an den Zellen (Engl. Patent Nr. 10976 vom 28. Mai 1901 der „Castner Electrolytic Alkali Co., Niagara Falls, N. Y.):

$C$  ist die elektrolytische Zelle, welche in einen gusseisernen Rahmen  $b$  eingebaut ist. Letztere ruht mit den Platten  $d$  in den

genau senkrechten Isolatoren *f*. Durch die Welle *j* und den Exzenter wird der Zelle eine schaukelnde Bewegung erteilt. Der Exzenter ist mit der hohlen Stange *K* verbunden, in welcher eine durch die Schraube *i* stellbare und durch ein Kugelgelenk mit der Zelle verbundene zweite Stange gleitet. Der Arm *m* bildet einen Schlitten, um ein Umkippen der Zelle zu verhindern; falls die Zelle aus dem Kugelgelenk kommt. Die Lager der Welle *j* sind auf dem Tragbock genau eingestellt. Das T-förmige Rohr *n* sammelt die aus den Anodenräumen entweichenden Gase und ist durch einen einfachen Flüssigkeitsverschluss mit der Zelle verbunden, während das andere Ende in das Sammelrohr *p* einmündet.

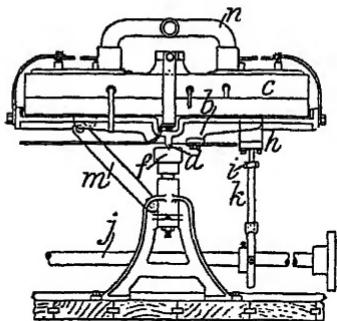


Fig. 47.

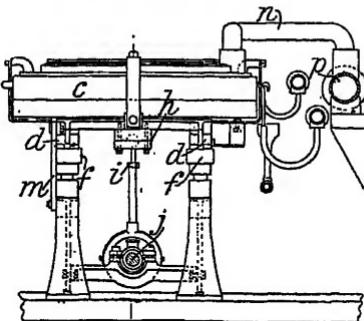


Fig. 48.

Diese Zelle ist besonders für die elektrolytische Zerlegung von Salzlösungen nach dem Castner-Verfahren geeignet.

#### 10. Côte und Pierron.

Patentiert: Frankreich, Nr. 289994 vom 16. Juni 1899.

Der Elektrolyseur besteht aus nachstehenden Teilen:

1. Der eigentlichen elektrolytischen Zelle, welche die Elektroden enthält;
2. dem Reservoir zur Laugenherstellung, in welchem also das Amalgam durch Wasser zersetzt wird.

Die Anordnung dieser Teile geht aus den Fig. 49 bis 53 hervor.

Fig. 49 ist ein Vertikalschnitt durch die Achse der elektrolytischen Zelle. Dieselbe besteht aus einem zylindrischen Behälter *B*, dessen Wände aus nicht leitendem, gegen das anodisch entwickelte Chlor widerstandsfähigem Material bestehen. Der Boden *c* dieses Behälters bildet die Kathode und hat nachstehende charakteristische Einrichtung:

Die Kathode ist von einem wagerechten eisernen Ring gebildet, während die Kohlenanode über dem Boden liegt, so dass zwischen den unteren Enden der Kohlen und der oberen Fläche der Quecksilberschicht, welche über der Kathode liegt, nur wenige Millimeter Zwischenraum bleiben. Der Strom wird durch die Kupferstäbe  $\rho\rho$  zugeleitet. Der Elektrolyt füllt den unteren Teil der Zelle und steht bis  $MN$ . Das amalgamfreie Quecksilber

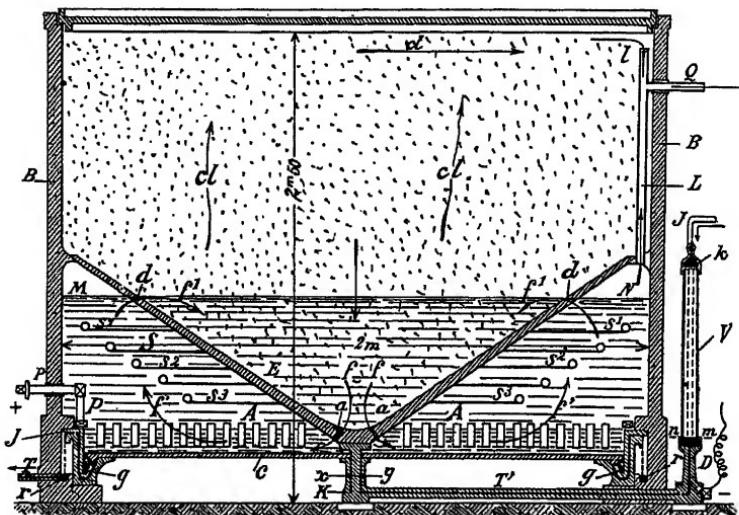


Fig. 49.

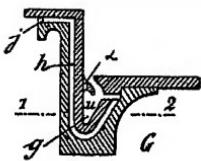


Fig. 50.

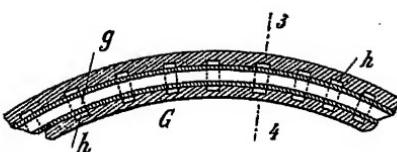


Fig. 51.

wird durch die Mitte der Zelle zugeführt und fliesst an der Peripherie ab. Die Zirkulation des Quecksilbers erfolgt auf Grund des Prinzipes der kommunizierenden Gefässe durch Druck, ohne dass, wie bei anderen Konstruktionen Pumpvorrichtungen oder geneigte Flächen zur Anwendung kämen. Das amalgamfreie Quecksilber wird bei *D* durch das Rohr *T* zugeführt. Die Leitung ist mit einem Quetschhahn versehen. Das Quecksilber passiert hierauf die mit vier oder fünf Löchern versehene Scheibe *K* und wird dadurch in mehrere dünne Strahlen geteilt, welche beim Fallen in das isolierende Glas- oder Porzellanrohr *V* in einzelne

Teile abreissen. Infolge dieses Abreissens der Quecksilberstrahlen in  $V$  besteht keine leitende Verbindung zwischen der Kathode und dem Zersetzungsgefäß. Da anderseits an der Mündung der Öffnungen  $hj$  an der Peripherie der Kathode die amalgamhaltigen Quecksilberstrahlen ebenfalls abgerissen werden, ehe sie sich in der Rinne  $r$  sammeln, so besteht auch keine leitende Verbindung zwischen der Kathode und dem natriumhaltigen Quecksilber in der Rinne.

Infolge dieses Abreissens der Quecksilberstrahlen kann man eine beliebige Anzahl von Zersetzungszellen in Serie schalten und trotzdem nur einen einzigen Amalgamzersetzer anwenden, was bei

anderen Konstruktionen nicht möglich ist.

In das Reservoir  $B$  wird ein trichterförmiges Gefäß  $E$  gestellt, welches aus dem gleichen Material, wie der Mantel von  $B$  besteht und dessen ganzer oberer Teil mit Kochsalz gefüllt wird.

Das Amalgamzersetzungsgefäß besteht aus einem viereckigen Behälter  $F H$  (Fig. 52), welcher im Längsschnitt dargestellt ist. Im Innern desselben sind die Bleche  $m n o$  so angeordnet,

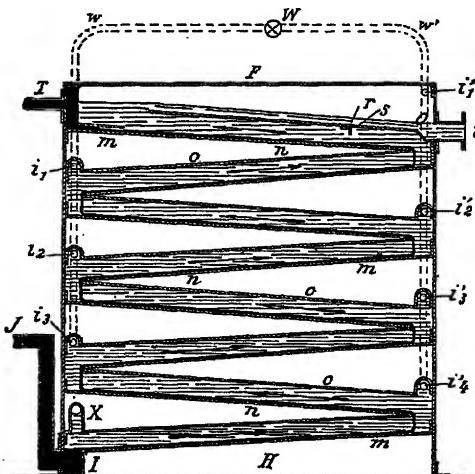


Fig. 52.

dass sie zwischen den parallelen Flächen einen Durchgang für das Wasser frei lassen. Dadurch wird eine lange Bahn für das Quecksilber gebildet. An den Stellen  $i_1, i_2, i_3$  u. s. w. und  $i'_1, i'_2, i'_3$  u. s. w. sind die Bleche  $o$  nach oben gekrümmt und in Form einer Rinne ausgestaltet. Das Amalgam tritt bei  $T$  in den oberen Teil des Apparates, breitet sich auf den schiefen Ebenen aus und gelangt so bis zum Boden des Apparates. Das reine, unter Druck stehende Zersetzungswasser wird unten durch das Rohr  $X$  zugeführt und steigt in der Pfeilrichtung längs der schiefen Ebenen auf und dem Quecksilber entgegen. Der frei werdende Wasserstoff steigt zu den Unterseiten der, den Quecksilberschichten parallelen Bleche auf, wird von dem Flüssigkeitsstrom mitgerissen und sammelt sich in den oben erwähnten Rinnen  $i_1, i_2 \dots, i'_1, i'_2 \dots$ ,

von wo er durch Zweigrohre zu den  $w$  und  $w'$  und durch diese zu dem Hauptrohr  $W$  gelangt. Die Leiste  $r$  hat den Zweck, die Wasserstoffblasen vom obersten Blech aufzuhalten, durch  $s$  entweichen zu lassen und dem Rohr  $i_1'$  zuzuführen.

Fig. 53 zeigt ein Schaltungsschema für mehrere Apparate.

$D$  ist die Dynamomaschine, welche ihren Strom durch eine Reihe von in Serie geschalteten Elektrolyseuren schickt. Die zwei Reihen Elektrolyseure sind mit  $E$ ,  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $E_3 \dots$  und  $E'$ ,  $E'_1$ ,  $E'_2 \dots$  bezeichnet. Jeder dieser Zersetzer schickt sein amalgamhaltiges Quecksilber getrennt zu dem Laugenerzeuger  $Cf$  und erhält das vom Natrium befreite Quecksilber auch wieder getrennt für sich zurück, ohne dass zwischen dem Laugengefäß und dem Elektrolyseur infolge der früher beschriebenen Art der Ab- und Zuführung leitende Verbindungen bestehen würden.

#### Patentansprüche:

1. Die gesamte Anordnung von elektrolytischen Zellen und den dazu gehörigen Einzelheiten, wie sie aus den Abbildungen Fig. 49 bis 51 ersichtlich ist.

2. Die Anordnung eines Behälters zur Herstellung von Alkalilauge, wie er nach Fig. 52 beschrieben ist.

3. Die Schaltungsart von mehreren elektrolytischen Zellen in Serie in Verbindung mit einem einzigen Laugenbildungsreservoir, wie in Fig. 53 beschrieben.

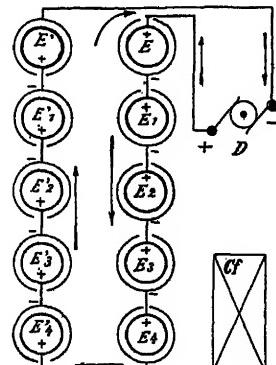


Fig. 53.

#### II. Corrado.

Patentiert: Belgien, Nr. 164387 vom 11. Juli 1902.

Der Apparat besteht aus zwei übereinander aufgestellten Behältern, von denen der obere der Anoden-, der untere der Kathodenkammer dient. Das Quecksilber steigt beim Verlassen des letzteren in einem Becherwerk auf, fällt als dünner Streifen in die Anodenkammer mittels eines Trichters, dessen Öffnung einen Spalt bildet, wird mit Natrium gesättigt, wird durch einen Siphon fortgeführt, gelangt in die Laugenkammer, wo es sein Natrium abgibt u. s. f.

### Patentanspruch:

Das Verfahren, zwischen den Elektroden eines Voltameters und in beliebiger Richtung einen dünnen Quecksilberstreifen beliebiger Form, Oberfläche und Länge zirkulieren zu lassen, und zwar ohne Hilfe von Diaphragmen oder anderen Stützen; die durch diese neue Anordnung geschaffene Quecksilberoberfläche wird also ganz benutzt und die Zersetzung des Alkaliamalgams beschleunigt.

### 12. Crudo und Bisazza<sup>1)</sup>.

Patentiert: England, Nr. 12681 (1900).

*M* ist der Elektrolysatator, *N* das Amalgamzersetzungsgefäß (Fig. 54). Das Quecksilber bewegt sich in der Richtung der Pfeile aus dem Diaphragmenrohr *D* von *M* nach *N* und durch das Rohr *B*

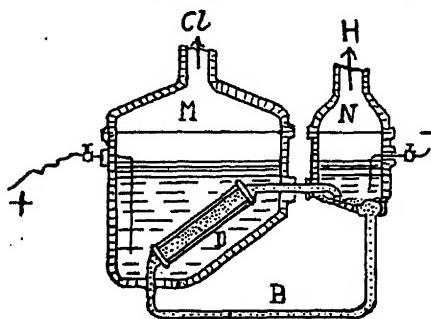


Fig. 54.

nach *D* zurück. Innerhalb des Diaphragmas wirkt es hauptsächlich mit seiner oberen Fläche als Kathode. Das dort gebildete Amalgam fliesst, unterstützt von den in der gleichen Richtung sich bewegenden Wasserstoffblasen schräg nach aufwärts, entlang der porösen Wandung und gelangt dann

in das Zersetzungsgefäß, von wo das regenerierte Quecksilber in kontinuierlichem Strom durch *B* dem Kathodenraum wieder zuströmt. In *N* soll die Zersetzung des Amalgams bei Zugabe von Schwefeleisen besonders ausgiebig erfolgen.

### 13. Despeissis.

Patentiert: Frankreich, Nr. 230639 vom 6. Mai 1893.

Der Erfinder beansprucht in diesem Patent als sein geistiges Eigentum:

1. Ein elektrolytisches Verfahren zur Herstellung von Ätzkali, Ätnatron u. s. w., bei welchem ein Behälter aus einem isolierenden Material benutzt wird, welcher durch eine, ebenfalls nicht leitende Scheidewand in zwei Kammern geteilt ist (Fig. 55 bis 56). Die Trennungswand reicht nicht bis zum Boden, so dass durch eine

1) Siehe „Zeitschr. f. Elektrochemie“, Bd. 7, S. 928.

Quecksilberschicht eine Verbindung zwischen den beiden Kammern hergestellt werden kann. Das Quecksilber wird auf dem Boden des Behälters bis etwas über den unteren Rand der Trennwand eingefüllt. Es kann daher der elektrische Strom von der einen Elektrode durch das Quecksilber zur anderen Elektrode übergehen. Dadurch wird in dem einen Behälter der zu behandelnde Elektrolyt, z. B.  $NaCl$  in  $Na$  und  $Cl$  zerlegt, das Natrium amalgamiert sich mit dem Quecksilber und in dem zweiten Raume wird das Natriumamalgam durch Wasser zerstetzt und Ätnatron gebildet.

z. Zur Ausführung des ad i beschriebenen Verfahrens zur Herstellung von Ätzkali, Ätnatron u. s. w., ein Apparat, bestehend aus einem zweiteiligen Behälter mit den Abteilungen *A* und *B* und der Zwischenwand *C*. Der ganze Apparat ist aus nichtleitendem Material gebaut, und zwar in der Weise, dass die beiden Abteilungen entweder durch einen Spalt unter der Wand *C* oder durch eine Vertiefung des Bodens an dieser Stelle miteinander verbunden sind.

Eine Quecksilberschicht, deren Niveau höher steht

als die untere Kante der Trennwand, stellt die leitende Verbindung zwischen den beiden Abteilungen her. Die Abteilung *B*, in welcher der zu zersetzende Elektrolyt eingefüllt wird, enthält eine, an die Stromleitung angeschlossene Anode, welche von dem Anion wenig oder gar nicht angegriffen werden soll. Die andere Abteilung wird mit Wasser gefüllt und enthält eine Kathode aus nicht amalgamierbarem Material.

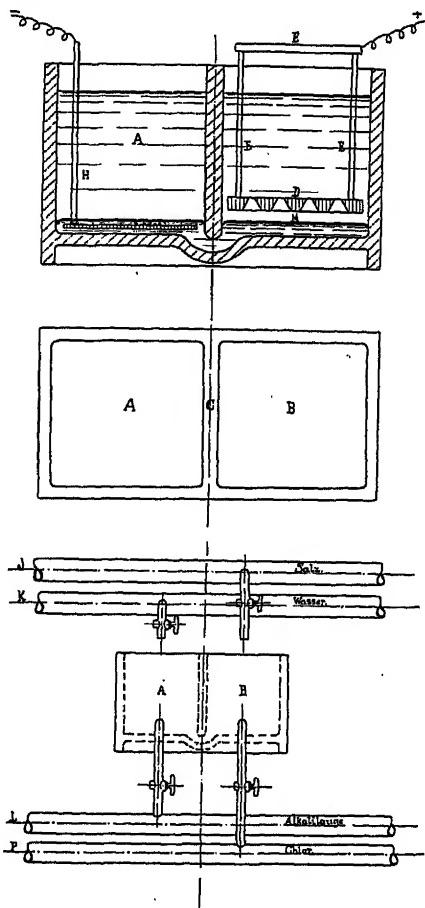


Fig. 55 bis 57.

3. Zur Durchführung des in Anspruch 1 angeführten Verfahrens zur Herstellung von Ätzkali, Ätznatron u. s. w. ein kontinuierlich und ununterbrochen arbeitender Apparat, welcher nach Anspruch 2 aus einem oder mehreren Behältern mit zwei Abteilungen *A* und *B* und Zwischenwänden *C* besteht. Diese Behälter können parallel oder in Serie geschaltet sein. Die Abteilungen *B* (Fig. 57) stehen einerseits mit der Speiseleitung für das zu zersetzende Salz, *KCl*, *NaCl* u. s. w., anderseits mit einem Abzugrohr für das entstehende Chlorgas in Verbindung. Die Behälter *A* sind an eine Wasserleitung und ein Sammelreservoir für die Lauge angeschlossen. Die Herstellung dieser Lauge erfolgt infolge Zersetzung des Wassers durch das *Na*, bzw. *K*, welches von der, den Boden bedeckenden Quecksilberschicht in der früher beschriebenen Weise von *B* nach *A* geführt wird.

#### 14. Donkin.

Patentiert: England, Nr. 8303 vom 6. Juni 1888.

Dieses Patent, welches die direkte oder indirekte Herstellung von Natriumamalgam für metallurgische Zwecke zum Ziele hat, ist von einem gewissen historischen Interesse. Bekanntlich verbindet sich amalgahaltiges Quecksilber leichter mit Gold und Silber und widersteht noch besser der Wirkung der Oxyde, Sulfide und sonstigen Beimengungen in den Erzen, als reines Quecksilber. Stellt man ein solches Amalgam durch Natriumzusatz her, so nimmt jedoch die Wirkung infolge der Wasserzersetzung durch das Natrium rasch ab, und muss eine neue Menge des letzteren Metalles zugegeben werden. Der Erfinder erzeugt sich nun das Amalgam kontinuierlich durch Elektrolyse eines Natriumsalzes, am besten Chlornatrium. Zu diesem Zweck verwendet er eine elektrolytische Zelle, die gegen Chlor und Ätznatron widerstandsfähig ist, und versieht dieselbe mit einer Quecksilberschicht als Kathode am Boden, mit Kohlenanoden und mit einer Kochsalzlösung als Elektrolyten.

Das Quecksilber und die Kohlen sind an eine beliebige Stromquelle angeschlossen, so dass bei Stromdurchgang anodisch Chlor und kathodisch Natrium entsteht, welches sich mit dem Quecksilber amalgamiert. In der Wand der Zelle sind unter der Oberfläche des Quecksilbers Öffnungen und Röhren angebracht, durch welche der Apparat mit dem Quecksilber der Amalgamiervorrichtung für Gold oder Silber verbunden ist. Die Zirkulation

des Quecksilbers zwischen dem Elektrolyseur und dem Amalgamator wird durch die Schwerkraft, durch Pumpen oder in beliebiger anderer Weise bewirkt. Die Zersetzungszelle ist mit einem Deckel und einer entsprechenden Ableitung für das Chlorgas versehen.

Dieses Patent war von einer gewissen rückwirkenden Bedeutung, indem es zum Teil die Ungültigkeitserklärung des englischen Patentes von Atkins und Applegarth (Seite 42) anlässlich des Prozesses zwischen dem, wahrscheinlich von der „Commercial Development Co. (Rhodin) vorgeschobenen Erfinder und der Castner-Kellner-Co. verursachte.

Das Gericht fällte folgende Entscheidung: Der Wirkungsgrad der klägerischen Apparate, bezogen auf die Ausbeute an reinem Natron, bleibt hinter dem Donkin-Verfahren zurück, welches schon eine Stromausbeute von 90 Prozent ergeben hatte<sup>1)</sup>.

#### 15. Entz<sup>2)</sup>.

Patentiert: Vereinigte Staaten, Nr. 652761.

Dieses Patent sei mehr der Merkwürdigkeit halber erwähnt. Das Quecksilber im Amalgamzersetzer *Z* wird in ein starkes

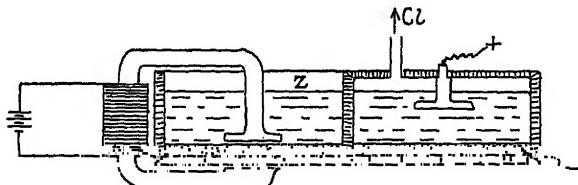


Fig. 58.

magnetisches Feld gebracht, und soll dadurch ein dauerndes Zu- und Abfliessen des Quecksilbers bewirkt werden.

Leider hat das Quecksilber keine Veranlassung, der Einwirkung des magnetischen Feldes nachzugeben, und kommt das ganze Patent wohl auf nichts anderes heraus, als durch zufällige Verbindung des Elektromagneten mit dem Quecksilber das anderen geschützte Primärelement Amalgam-Natronlauge-Eisen zu erhalten, bzw. die bezüglichen Patente Dritter zu umgehen.

#### 16. Edser.

(Siehe unter Wildermann.)

1) Siehe auch „Jahrbuch der Elektrochemie“, Bd. 8, S. 504.

2) Siehe „Zeitschr. f. Elektrochemie“, Bd. 7, S. 929.

17. Graham.

Patentiert: England, Nr. 17415 vom 12. August 1898;  
Frankreich, Nr. 288182 vom 25. April 1899.

Bei diesem Apparat, zur elektrolytischen Herstellung von Natriumamalgam, behufs späterer Verarbeitung desselben auf Ätznatron oder Natrium nach bekannten Verfahren, zirkuliert der aus Salzsole, eventuell unter Zusatz eines Leitsalzes, wie Natriumsulfat, bestehende Elektrolyt sehr rasch durch den Apparat. Der Elektrolyt strömt bei *G* ein, fliesst durch den niederen Zersetzungssapparat zwischen den, den Deckel bildenden Anoden *C* und der Quecksilberkathode, welch letztere sich in dem schwach geneigten, aus Metall bestehenden Boden *D* in entgegengesetzter Richtung, wie der Elektrolyt, bewegt. Der Elektrolyt, samt dem entstandenen

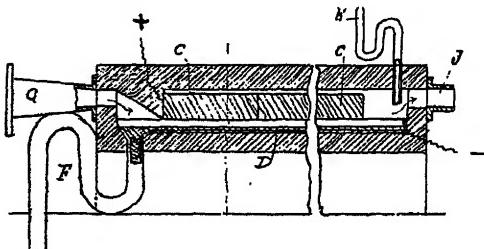


Fig. 59.

Chlor, tritt bei *J* aus. Das Chlor wird gesammelt, der Elektrolyt nachgesättigt und wieder bei *G* dem Apparat zugeführt. Das Quecksilber wird durch das Rohr *E* in die Zelle eingefüllt und mit dem Amalgam bei *F* abgezogen. Man kann mehrere solche Zellen über- oder nebeneinander stellen, so dass der Elektrolyt alle, der Reihe nach, durchfliesst. Das Amalgam wird durch Wasser zerlegt, indem man es entweder durch ein Sieb (wohl aus Eisen?) in ein mit Wasser gefülltes Gefäß laufen lässt oder zu diesem Zweck eine Reihe im Zickzack gestellte geneigte Flächen oder eine mit dünnen, rotierenden Scheiben versehene Kammer anwendet. Warmes Wasser befördert diese Zerlegung des Amalgams.

18. Greenwood.

Patentiert: Deutschland, Nr. 142713 vom 25. Dezember 1900;  
England, Nr. 5999 vom 7. April 1891;  
" " 22406 " 8. Dezember 1900.

Der Apparat (Fig. 60) besteht aus in zwei Etagen angeordneten Zellen. Der gemeinsame Boden besteht aus (bei *x*) leitend mit-

einander verbundenen Eisenplatten *e*. An den Stössen befinden sich Rinnen *h*, in welche die Zwischenwände *g* der einzelnen Abteilungen bis zu einer gewissen Tiefe hineinragen. Die Deckel *c*, in welchen sich die Ableitungsrohre für Chlor einerseits und für Wasserstoff anderseits befinden, sowie die Zwischenwände *g* sind aus nichtleitendem Material angefertigt. Das Amalgam auf dem Boden der Zellen bildet eine lange zusammenhängende Schicht. Darüber sind in der Salzlösung Kohle-Elektroden aufgehängt, welche, in der einen Abteilung als Anoden, in der anderen als Kathoden dienen. Die dritte Zelle wird wieder Elektrolyseur, die vierte Amalgamwäscher; die Anordnung in Etagen ist gewählt, um mit Hilfe der Pumpe *i* das Quecksilber in kontinuierlichem Strom bequem durch alle Zellen hindurch befördern zu können.

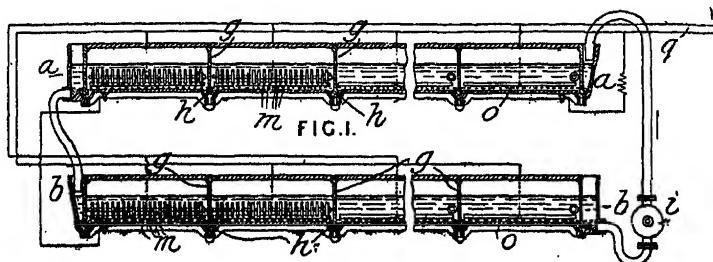


Fig. 6o.

Der eiserne Zellenboden ist emailliert und nur an einzelnen Stellen ist die Emaille weggeschliffen.

Obgleich in der Abbildung nur in einem Teil der Zellen Kohlen angegeben sind, sind solche natürlich auch in den übrigen Teilen enthalten.

#### 19. Gilmour<sup>1)</sup>.

Patentiert: Deutschland, Nr. 139389 vom 6. August 1901;  
England, Nr. 18397 1900;  
Frankreich, Nr. 313300 vom 6. August 1901;  
Belgien, Nr. 158070 vom 7. August 1901;  
Vereinigte Staaten, Nr. 695302 vom 11. März 1902.

Die Vorrichtung besteht aus zwei Gefäßen, dem Elektrolyseur *A* und dem Amalgamwäscher *B* (Fig. 61).

Der erstere ist in den letzteren so eingebaut, dass nur an einer Stelle *B*<sup>2</sup> eine Öffnung bleibt, die als Überlauf dient. Der Boden beider Gefäße ist mit einer Quecksilberschicht bedeckt.

1) Siehe „Jahrbuch der Elektrochemie“, Bd. 8, S. 508.

Beide Schichten kommunizieren durch Rohre  $a^1$  und  $a^2$ . Durch die Pumpe  $H$  wird Wasser intermittierend (etwa vier Pumpenstöße in der Minute) aus dem Rohre  $E$  in das äussere Gefäss gepresst. Es drängt sich zwischen dem Boden des Elektrolyseurs und der unteren Amalgamschicht, diese dabei zersetzend, hindurch und fliesst als Alkalilauge aus  $B^2$  ab. Durch die Rohre  $a^1$  und  $a^2$ ,

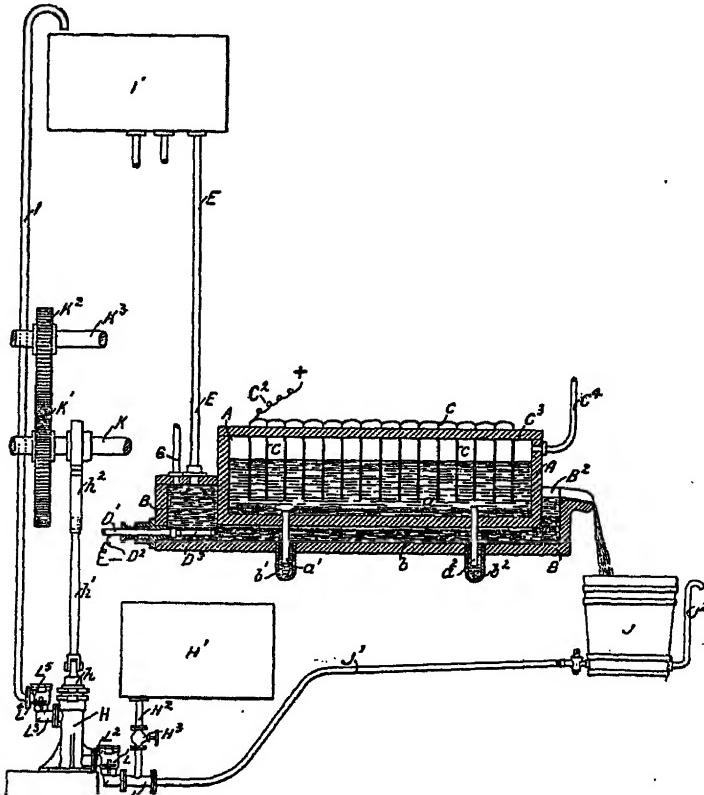


Fig. 61.

welche mit in entgegengesetzter Richtung wirkenden Rückschlagsventilen versehen sind, wird bei jedem Kolbenhub der Pumpe Quecksilber aus  $B$  nach  $A$  befördert, und zwar so, dass es durch  $a^2$  in  $A$  bei der Druckstellung des Kolbens eindringt, während es durch  $a^1$  aus  $A$  nach  $B$  während der Ruhestellung des Kolbens zurückläuft. Auf diese Weise hat Gilmour die Amalgamwäsche mit der Quecksilberzirkulation ganz geschickt so vereinigt, dass das Metall mit irgend welchen Teilen der die Zirkulation veranlassenden Pumpe nicht in Berührung geraten

kann, ein Umstand, der die Zahl der sonst häufig nötigen Reparaturen wesentlich einschränkt.

#### 20. Griesheim-Elektron.

Patentiert: Deutschland, Nr. 99958 vom 8. Dezember 1897.

In dieser Abbildung (Fig. 62) ist *a* das elektrolytische Gefäß, in welches die Anoden *b* eintauchen. Die Kathode wird von einer am Boden befindlichen Quecksilberschicht *c* gebildet. Diese Quecksilberschicht steht durch kommunizierende Rohre *d e* mit einem Behälter *f* in Verbindung. In das obere Ende des Rohres *e* mündet eine Dampf- oder Luftpumpe *g*, welche das aus *a* nach *f* steigende Amalgam in dem Behälter *f* zerstäubt, derart, dass die feinsten Amalgampartikelchen mit dem Dampf oder der Luft in innige Berührung kommen und rasch der Reaktion unterliegen.

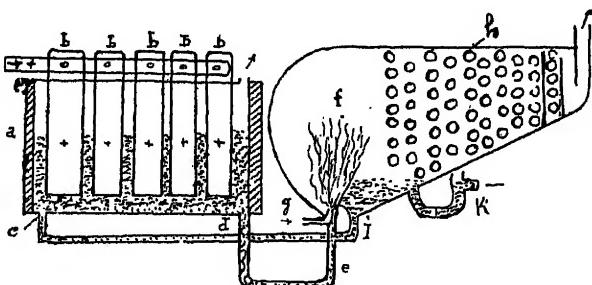


Fig. 62.

Durch Kühlrohre *h* werden die Reaktionsprodukte kondensiert, die sich in dem Behälter *f* sammeln. Das unten befindliche Quecksilber gelangt durch das Rohr *i* in den Behälter *a* zurück, während die darüber stehende Alkaliverbindung als Hydroxyd nach dem Sammelgefäß *k* abläuft, bezw. bei Verwendung von trockener Luft als Oxyd periodisch aus dem Reaktionsraum entfernt wird.

Auf diese Weise wird im kontinuierlichen Betrieb das Quecksilber ohne Kosten von dem Alkalimetall geschieden und dieses in Form seines Oxyds, bezw. Hydrats gewonnen.

An Stelle von Luft und Wasser kann man auch andere Stoffe mit dem Amalgam zerstäuben, wenn solche im stande sind, mit dem Alkalimetall Verbindungen einzugehen und es dadurch von dem Quecksilber zu trennen. So kann man das Amalgam mit absolutem Alkohol zerstäuben. Es scheidet sich dann das Alkalimetall als gelöstes Alkoholat ab. Bei entsprechendem Wasser gehalt des Alkoholes entsteht alkoholische Alkalilauge.

21. Grognot.

Patentiert: Frankreich, Nr. 296022 vom 10. Januar 1900.

Dieser Apparat besteht aus zwei konzentrischen Zylindern, in deren zentralem Raum sich die Elektroden befinden. Die Kathode besteht aus einer Schicht Quecksilber, welches Metall auf mechanischem Wege aus dem mittleren Raum in den äusseren gebracht wird, wo das in ihm enthaltene Amalgam wieder zerlegt wird. Diese Kreisbewegung der Kathode wird durch eine durchbohrte Eisenscheibe bewirkt, welche sich abwechselnd hebend und senkend in die Quecksilberschicht eintaucht und wieder heraustritt. Diese Scheibe führt eine vertikale und drehende Bewegung aus. Bei ihrem Heruntergehen wird das Quecksilber durch sie hindurchgetrieben, geht sie wieder herauf, so nimmt es seinen früheren Platz wieder ein. Um an Quecksilber zu sparen und die Zirkulation kräftiger zu machen, kann man im äusseren Zylinder eine ringförmige Scheibe anbringen, die ebenfalls eine hin- und hergehende vertikale und rotierende Bewegung ausführt. Die Bewegung im äusseren Zylinder muss der im Inneren entgegengesetzt sein.

22. Gurwitsch.

Patentiert: Deutschland, Nr. 145749 vom 9. September 1902;

Frankreich, Nr. 324970 vom 30. Dezember 1902;

ferner in Österreich, Belgien, Russland und Vereinigte Staaten.

Den Gegenstand des deutschen Patentes bildet ein Verfahren zur Elektrolyse von Alkalosalzen unter Anwendung von, über senkrechte oder geneigte Eisenplatten rieselndem Quecksilber als Kathode und dadurch gekennzeichnet, dass man dazu Platten anwendet, welche auf der von dem in Strahlen zugeführten Quecksilber berieselten Seite mit eng nebeneinander liegenden horizontalen Riefen von geringem Querschnitt versehen sind.

Da das französische Patent über den gleichen Gegenstand über einzelne Bestandteile der Apparatur ausführlicher gehalten, so ist dasselbe nachstehend wiedergegeben:

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Verbesserung in den Apparaten zur Elektrolyse von Alkalosalzlösungen unter Verwendung von Quecksilberkathoden.

Dieses Verfahren beruht auf der Eigenschaft der, selbst sehr verdünnten Alkaliamalgame bei Gegenwart von Wasser mit grosser Kraft an solchen Metallen, wie z. B. Eisen, zu haften, an welchen

das reine Quecksilber nicht haftet. Dank dieser Eigenschaft ist es möglich, die Anzahl der Zersetzungszellen wesentlich herabzumindern und an zirkulierendem Quecksilber zu sparen.

In den beistehenden Abbildungen zeigt: Fig. 63 u. 64 zwei Schnitte durch den Elektrolyseur, Fig. 64 einen Schnitt des Apparates für die Regenerierung des Quecksilbers. In die elektrolytische Zelle *a* tauchen die Eisenbleche *b* ein, welche senkrecht oder schräg angeordnet sein können. Die eine Oberfläche der Platten, welche als Kathode wirkt, wird mit Quecksilber berieselt; die andere Seite bleibt unbedeckt und wirkt als Anode. In jedem Bade sind

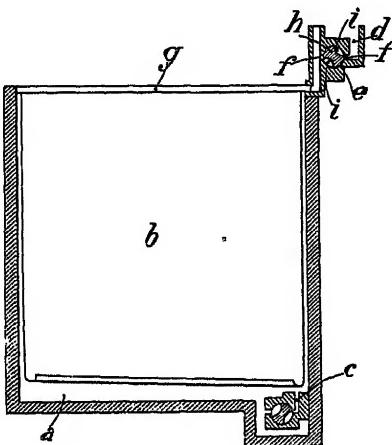


Fig. 63.

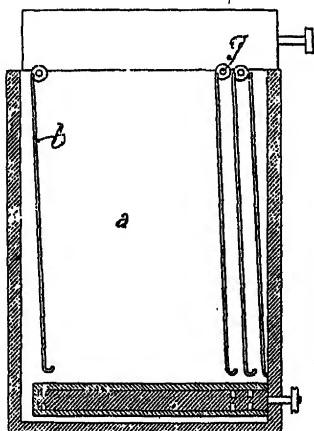


Fig. 64.

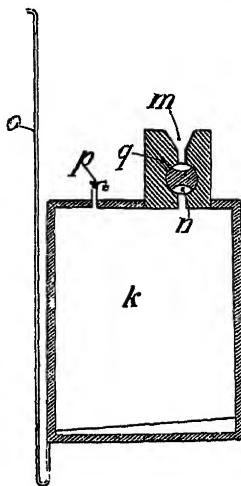


Fig. 65.

nur die äussersten Bleche mit den Polen der Stromquelle verbunden, die dazwischen hängenden Bleche hingegen isoliert aufgehängt. Bei dem Stromdurchgang schalten sich nun die einzelnen Mittelplatten bipolar. Das Quecksilber wird durch Rohre von geringem Querschnitt zugeführt und fliesst über die als Kathode wirkende Eisenbleche.

Das Quecksilber, welches dadurch kathodisch geschaltet wird und das bei der Elektrolyse abgeschiedene Natrium aufnimmt, haftet sehr gut an dem Eisen und verteilt sich beim Herabfliessen über die Bleche in Form von senkrechten, etwa 25 bis 30 mm breiten Bändern von sehr geringer Dicke.

Um das Anhaften des Amalgams auf dem Eisen noch zu verstärken, enthält das Eisenblech horizontale, sehr schmale Riefen, welche eine kapillare Wirkung auf das Amalgam ausüben.

Die Eisenbleche gehen an ihrem unteren Ende gegen den Quecksilberaustritt zu in eine Art Sammelrinne über, durch welche das Amalgam einem Rohr *c* zugeführt wird, durch welches es den Apparat verlässt.

Um die bipolare Schaltung der Bleche aufrecht halten zu können, müssen die Zwischenelektroden vollständig isoliert sein; man muss daher jede metallische Verbindung mit den Zu- und Ableitungen für das Quecksilber vermeiden. Um dies zu erreichen, wird das Quecksilber durch die Rinne *d* zugeführt, welche in ihrem massiven Teil eine zylindrische Bohrung *e* enthält. Diese Bohrung kommuniziert durch Seitenlöcher einerseits mit der Rinne *d*, anderseits mit den Verteilungsrohren *g*.

In der Bohrung *e* rotiert ein genau passender Zylinder *h*. Dieser ist mit zwei Längskanälen *i* versehen, welche mit den Öffnungen *f* übereinstimmen. Es kann auf diese Weise das in *d* enthaltene Quecksilber nur durch Vermittelung der Rillen *i* in die Verteilungsrohre *g* gelangen, und die Elektroden können untereinander nicht leitend verbunden sein. Es ist selbstverständlich, dass der ganze Verteilungsapparat aus isolierendem Material hergestellt sein muss. Das Quecksilber fliesst aus den Verteilrohren *g* durch sehr kleine Bohrungen von 0,2 bis 0,3 mm Durchmesser, welche etwa 25 mm voneinander entfernt sind. Dadurch erhält man auf dem ganzen Kathodenblech eine zusammenhängende Quecksilberschicht von etwa 0,2 bis 0,3 mm Stärke.

In analoger Weise wird, um ebenfalls Kurzschlüsse zwischen den Elektroden zu vermeiden, der Austritt des amalgahaltigen Quecksilbers aus dem Apparat bewirkt.

Der Apparat kann in der Weise für verschiedene Verfahren dienen, bei welchen das Eisen durch die Anodenprodukte nicht angegriffen wird, also z. B. zur Elektrolyse von Zuckersäften, Melasse, Waschwässern von Wollwäschereien u. s. w. Sollen Alkalialze elektrolysiert werden, deren Anionen das Eisen angreifen

(Sulfate, Chloride u. s. w.), so kann man an der Anodenseite der Bleche Schichten von Blei, künstlichem Graphit u. s. w. anbringen.

Das amalgamhaltige Quecksilber gelangt nach dem Verlassen des Elektrolyseurs in einen zweiten Apparat *k*, in welchem das Amalgam durch Wasser zerlegt wird. Man erhält dadurch Alkali-lauge, Wasserstoff und reines Quecksilber. Der Druck des entwickelten Wasserstoffs kann zur Rückbeförderung des Quecksilbers in die Rinne *d* dienen. Beim Verlassen des Elektrolyseurs fällt das amalgamhaltige Quecksilber in den Trichter *m* und wird durch die Rillen *n* stossweise bei der Umdrehung des Zylinders in den Behälter *k* befördert. Das Quecksilber steht dann intermittierend unter dem Druck des entwickelten Wasserstoffs und wird durch denselben in das Steigrohr *o* gehoben; *p* bezeichnet ein Sicherheitsventil.

#### Patentansprüche:

1. Ein Apparat zur Elektrolyse von Alkalialzlösungen, gekennzeichnet durch in einem Behälter senkrecht angebrachte Elektroden, deren Kathode durch eine dünne Quecksilberschicht gebildet wird, welche sich längs eines Eisenbleches ergiesst, im wesentlichen wie beschrieben und durch die vorstehenden Abbildungen dargestellt.

2. In einem Apparat zur Elektrolyse von Alkalialzlösungen eine Verteilungsvorrichtung für das Quecksilber, welche eine vollständige Isolation zwischen den Eisenblechen ermöglicht. Dieselbe ist durch einen rotierenden Zylinder gekennzeichnet, welcher mit Rillen zur Quecksilberzuführung versehen in die Verteilungsleitungen versehen ist, im wesentlichen wie beschrieben und durch die vorstehenden Abbildungen dargestellt.

3. Bei einem Apparat zur Elektrolyse von Alkalialzlösungen nach Anspruch 1 die Verwendung eines Amalgawäschers, bei welchem das Quecksilber durch den Druck des entwickelten Wasserstoffs den Verteilungsvorrichtungen zugeführt wird, im wesentlichen wie beschrieben und durch die vorstehenden Abbildungen dargestellt.

#### 23. Hermite und Dubosc.

Patentiert: Deutschland, Nr. 67851 vom 26. April 1892<sup>1)</sup>;

England, Nr. 21959 „ 15. Dezember 1891;

Frankreich, Nr. 217887 „ 7. Dezember 1891;

Belgien, Nr. 100079 „ 11. Juni 1892;

Vereinigte Staaten, Nr. 553464 und 553465.

1) Als Zusatzpatent zum D. R.-P. Nr. 64409 (Atkins und Applegarth).

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Neuerungen in dem Verfahren und an den Apparaten, welche man bisher zur Herstellung (durch Elektrolyseren von Salzlösungen) von Alkali- und Erdalkalibasen und deren Salzen verwendete, wobei als Kathode eine fliessende Quecksilberschicht nach Patent Nr. 64409 zur Verwendung gelangt.

Diese Verbesserungen bestehen:

1. In der Trennung des bei diesem Verfahren erhaltenen Amalgams und des reinen Quecksilbers durch den Unterschied der Dichten, und
2. in der Trennung des Amalgams von der elektrolysierten Salzlösung durch Schwefelkohlenstoff oder durch irgend eine Flüssigkeit, welche leichter ist als das Amalgam und schwerer als die Salzlösung.

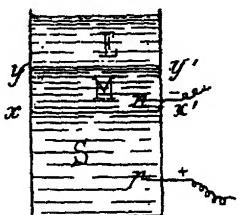


Fig. 66.

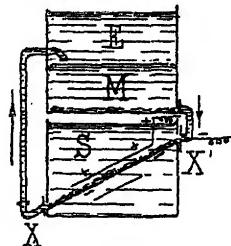


Fig. 67.

Fig. 66 u. 67 zeigen schematisch einen Apparat für die Durchführung der Erfindung.

In diesem Apparat bezeichnet *S* die Lösung eines Alkali- oder Erdalkalisalzes. *M* bezeichnet eine Schicht Quecksilber, welche als auf der Oberfläche der Salzlösung ruhend dargestellt ist. *E* ist das Wasser oder die Säure, welche dazu dient, dem Amalgam das Metall zu entnehmen, um die Base oder das Salz, welches man herstellen will, zu geben. Das Gefäß ist mit Elektroden versehen; die positive taucht in die Lösung *S* ein und die negative führt zur unteren Fläche der Quecksilberschicht.

Als Beispiel soll die Herstellung von Ätznatron durch Elektrolyse von Chlornatrium beschrieben werden.

Die zu elektrolyzierende Flüssigkeit *S* ist in einem Gefäß *C* (Fig. 66 u. 67) enthalten, und das Wasser *E*, welches dazu dient, dem Amalgam sein Natrium zu entziehen, befindet sich in einem Behälter *B*. Dieses Wasser kann erhitzt werden, um die Einwirkung zu beschleunigen.

In das Gefäss *C* sind die Elektroden in schiefer Stellung eingesetzt. Die negative Elektrode *N* besteht aus einem, zwei oder mehreren schief stehenden Blättern aus Eisen, Kupfer oder

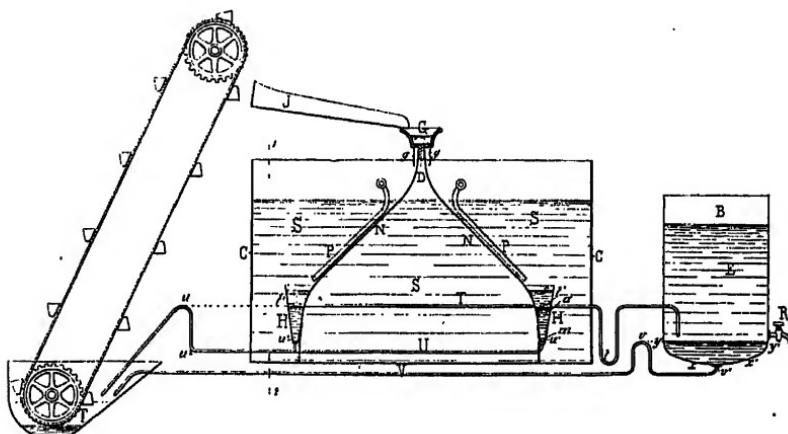


Fig. 68.

einem anderen passenden Metall. Die obere Fläche dieser Blätter ist in bekannter Weise amalgamiert (auf elektrischem Wege für das Eisen und durch einfaches Reiben für das Kupfer). Infolge dieses Amalgamierens kann sich das Quecksilber in einer gleichförmigen Schicht auf der Elektrode ausbreiten. Ohne diese Vorsicht würde das Quecksilber in kleinen Kügelchen herunterrollen und könnte nur sehr schlecht das von der Lösung getrennte Metall absorbieren. Die Blätter sind durch die Leitungsstange *D* mit dem negativen Pol der Elektrizitätsquelle verbunden. An ihren unteren Enden sind diese Blätter umgebogen und bilden Kanäle oder Rinnen *H*, in welchen sich das amalgamierte Quecksilber sammelt.

Die positiven Elektroden aus Platin oder anderem Metall sind den negativen Elektroden gegenüber angeordnet, und zwar so, dass das Quecksilber zwischen den beiden herabbrinnt. Selbstverständlich können die in der Abbildung (Fig. 69) dargestellten

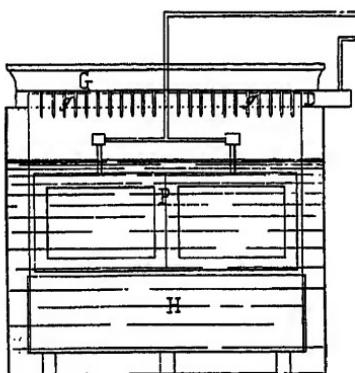


Fig. 69.

Elektroden in ihrer Form und Dimension nach Belieben variieren; anstatt flach, können dieselben auch kegelförmig und unterbrochen sein.

Das Quecksilber wird mittels eines Verteilers an das obere Ende der Elektroden gebracht; dieser Verteiler besteht aus einem Trog *G*, welcher mit einer oder mehreren Reihen kleiner Röhren *g*, deren äusseres Ende spitz zuläuft, versehen ist. Diese Röhren erstrecken sich über die ganze Länge der negativen Elektroden.

Es wird nun noch die Anordnung beschrieben, welche den automatischen Kreislauf des Quecksilbers bewirkt.

#### Patentanspruch:

Das durch Patent Nr. 64409 geschützte Verfahren der Elektrolyse von Alkali-, bzw. Erdalkalisalzen dahin abgeändert, dass das an der mehr oder weniger geneigten Kathode herabfliessende Gemisch von Quecksilber und Amalgam unter einer Schicht von Schwefelkohlenstoff eventuell in einer von der Kathode selbst gebildeten Rinne aufgefangen wird, um dasselbe vor der Einwirkung des Elektrolyten zu schützen, bzw. eine Scheidung desselben nach dem spezifischen Gewicht zu bewirken und dadurch eine getrennte Ableitung des Amalgams und des unverändert gebliebenen Quecksilbers zu ermöglichen.

#### 24. Kellner.

(Die den nachstehenden Patentnummern vorgesetzten Buchstaben bezeichnen, welche Auslandspatente mit dem betreffenden D. R.-P. mehr oder minder übereinstimmen.)

b	Patentiert: Deutschland, Nr. 70007 vom 17. August 1892;
c	" " 73224 " 17. " 1892;
d	" " 80300 " 17. Juli 1893;
f	" " 80212 " 23. Oktober 1894;
g	" " 85360 " 15. Dezember 1894;
h	" " 86567 " 5. Juli 1895.

c	England, Nr. 17169 vom Jahre 1892;
d	" " 13722 " " 1893;
e	" " 24274 " " 1893;
f	" " 20259 " " 1894;
g	" " 24541 " " 1894;
h	" " 7458 " " 1895.

c	Frankreich, Nr. 224557 vom 26. September 1892;
d	" " 231554 " 15. Juli 1893;
f	" " 242328 " 23. Oktober 1894;
g	" " 243672 " 15. Dezember 1894;
h	" " 246574 " 11. April 1895;
bc	Belgien, Nr. 101506 vom 26. September 1892;
d	" " 105556 " 14. Juli 1893;
f	" " 112396 " 23. Oktober 1894;
g	" " 113221 " 15. Dezember 1894;
h	" " 115029 " 11. April 1895.
c	Vereinigte Staaten, Nr. 590548 vom 21. September 1897.

Kellners erstes D. R.-P. Nr. 70007 vom 17. August 1892 führt den Titel: „Quecksilberkathode zur Elektrolyse, insbesondere von Salzen, deren metallische Bestandteile Amalgame bilden“. Wir geben hier die Patentschrift fast vollständig wieder:

Die Kathode besteht nach vorliegender Erfindung aus einer vertikalen, dünnen Quecksilberschicht, welche durch den Strom leitende Scheidewände vom Anodenraum, der die Lösung des Elektrolyten enthält, getrennt ist; über der Quecksilberschicht fliesst während der ganzen Dauer der Elektrolyse Wasser oder eine andere geeignete Flüssigkeit hinweg, während etwa entwickelte Gase aus dem Anodenraum abgesaugt werden oder frei entweichen.

Das Quecksilber spielt, nach vorliegender Erfindung angeordnet, eine vermittelnde Rolle zwischen dem durch die Scheidewand davon getrennten Elektrolyt und dem damit in Berührung befindlichen Wasser, denn es nimmt beispielsweise bei der Elektrolyse des Chlornatriums das als Kathion abgespaltene Natrium in metallischem Zustand durch die Scheidewand auf und gibt es fortwährend an das Wasser ab, welches unter Wasserstoffentwicklung und Erwärmung damit  $NaHO$  bildet.

Da das Quecksilber nur in dünner Schicht zur Anwendung kommt, nicht bewegt wird, sondern ruhig steht und stets von Flüssigkeit bedeckt ist, so ist ein Verlust desselben ausgeschlossen.

Das Verfahren kann mit Apparaten verschiedener Konstruktion ausgeführt werden; als sehr brauchbar und haltbar hat sich im Grossbetrieb folgende Vorrichtung bewährt.

Fig. 70 veranschaulicht die Kathode und bezeichnet AA<sup>1</sup> die Scheidewände, welche das Quecksilber vom Anodenraum trennen

und gleichzeitig halten<sup>1)</sup>). Dieselben können aus porösem Ton, aus mit gelatinöser Masse imprägnierter, auf einer gelochten Schieferplatte liegender Asbestpappe, aus zwei wechselständig gelochten Schieferplatten mit einer Zwischenlage aus Glas- und Schlackenwolle, Stärke und Kohle bestehen, welch letztere vor dem Einsetzen in den Apparat in konzentrierte Natronlauge oder kochendes Wasser getaucht wurden, um die Kleisterbildung hervorzubringen.

Man kann aber auch diese Scheidewände aus Leder oder einem beliebigen anderen Material fertigen, welches den Strom leitet und die Wanderung der Ionen gestattet.

Zwischen diesen Scheidewänden, die eventuell — um dem Druck des Quecksilbers zu widerstehen — eine spezielle Auflage und Versteifung erhalten können, befindet sich das Quecksilber *B*. Um so wenig als möglich von diesem Metall anwenden zu müssen und dennoch einen bequem und billiger herzustellenden

Kathodenraum zu schaffen, ist ein Ver-

drängungskörper *C* angeordnet. Dieser wird am besten aus Guss-eisen angefertigt und kann hohl gegossen und mit Blei ausgefüllt werden; er füllt den Raum zwischen den Scheidewänden beinahe vollkommen aus und gestattet dem Quecksilber, nur eine sehr dünne Schicht zu bilden.

Gleichzeitig dient dieser Verdrängungskörper dazu, das Reaktionsgefäß *D* in einer bestimmten Höhe zu fixieren; es dient

1) Siehe Lunge, „Fabrication électrolytique de la soude“, S. 86; Wagner, „Jahresbericht der chemischen Technologie“ 1893, S. 410.

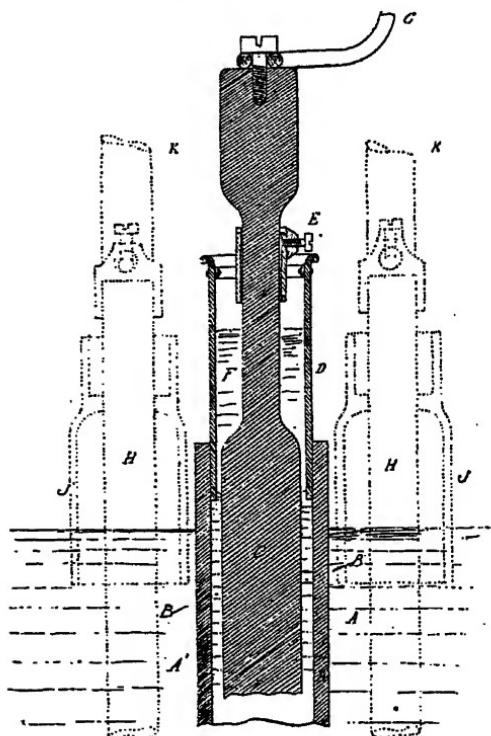


Fig. 70.

hierzu die Stellschraube *E*. Dieses Reaktionsgefäß besteht aus einem, sich knapp an die Innenseite des aus den Scheidewänden gebildeten Kathodenraumes anlegenden, oben und unten — jedenfalls aber unten — offenen Rahmen, der in das Quecksilber so tief eintaucht, als ihn die Stellung der Schraube *E* dazu zwingt, und in dessen Innenraum *F* Wasser oder diejenige Flüssigkeit gegeben wird, welche man mit dem ausgeschiedenen Kathion zu verbinden wünscht. Zweckmäßig werden mehrere Reaktionsgefässe durch Überfallsrinnen miteinander in Verbindung gesetzt, so dass die eintretende Flüssigkeit so viel davon durchströmt, um genügend angereichert zu werden.

Das Quecksilber wird entweder mittels eines Drahtes direkt oder — wie aus Fig. 70 ersichtlich — durch den Verdrängungskörper mit dem negativen Pol *G* der Elektrizitätsquelle verbunden.

*HH'* sind die Anoden und können aus einem beliebigen, dem freigesetzten Anion widerstehenden Leiter hergestellt werden, als: Kohle, Gusseisen, Phosphorblei oder mit Kohle überzogenem Blei, Platin u. s. w.

*JJ'* ist ein Rahmen von glockenförmigem Querschnitt, welcher die Anoden trägt und das entwickelte Gas durch *KK'* an die Stelle seiner Verwendung führt.

Fig. 71 stellt einen Schnitt und Fig. 72 eine Draufsicht des Apparates dar, wie ihn der Erfinder in der Fabrikpraxis im Gebrauch hat. *L* ist ein Trog aus Holz, der auf die bei elektrolytischen Apparaten übliche Weise wasserdicht gemacht ist. *HH'* sind die Anoden, welche aus einem Rahmen bestehen, in welchen zwei Schieferplatten *MM'* eingesetzt sind. Diese Platten, die auch aus Porzellan oder Steingut hergestellt werden können, sind mit grossen Löchern versehen und dienen dazu, das den ganzen Raum zwischen ihnen ausfüllende Kohlenpulver zu halten, welches die eigentliche Anode bildet. In dieses Kohlenpulver wird der Strom durch die Kohlenstäbe *N* geleitet, welche bei *O* mit

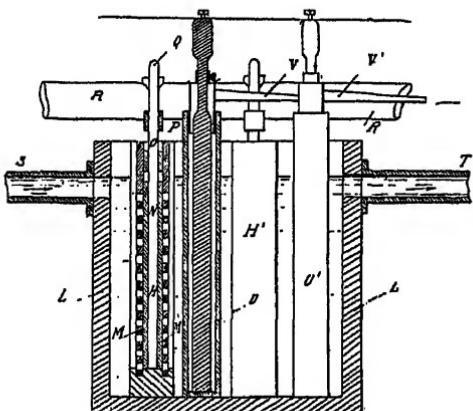


Fig. 71.

Asphalt in die Rahmen eingegossen und an dem aus dem Asphaltverschluss herausragenden Ende  $P$  leitend mit dem positiven Poldraht der Elektrizitätsquelle in Verbindung stehen. Da diese

leitende Verbindung durch einen alle Kohlenstäbe verbindenden Bleistreifen am einfachsten bewerkstelligt wird, und da die Erfahrung lehrt, dass bei Entwicklung von Chlor die leitende Verbindung (der Kontakt) zwischen Blei und Kohle schnell leitet, so lässt man einen Teil der Kohlenstäbe zwischen  $O$  und  $P$  frei der Luft ausgesetzt und verhindert dadurch das Eindringen von feuchtem Chlor zwischen Kohle und Blei.

An jeder solchen Anode befindet sich ein Abzugsrohr  $Q$  für das entwickelte Gas, welches mit der Hauptleitung  $R$  in Verbindung ist.

Bei  $S$  tritt der Elektrolyt ein und strömt in der Richtung der Pfeile durch den zwischen Anoden und Kathoden gebildeten Irrgang, um bei  $T$  den Apparat zu verlassen und eventuell in einen anderen einzutreten, wie dieselben die gewünschte Klemmenspannung erfordert.

$U$  ist die bereits beschriebene Kathode,  $V$  die Verbindung des Reaktionsgefäßes mit dem der nächsten Kathode. Als Scheidewände sind hier

Tonzellen eingezeichnet; da mehrere solcher nebeneinander angeordnet sind, so hat das Reaktionsgefäß die in Fig. 73 gezeichnete Form.

Die Wirkungsweise des Apparates ist wie folgt:

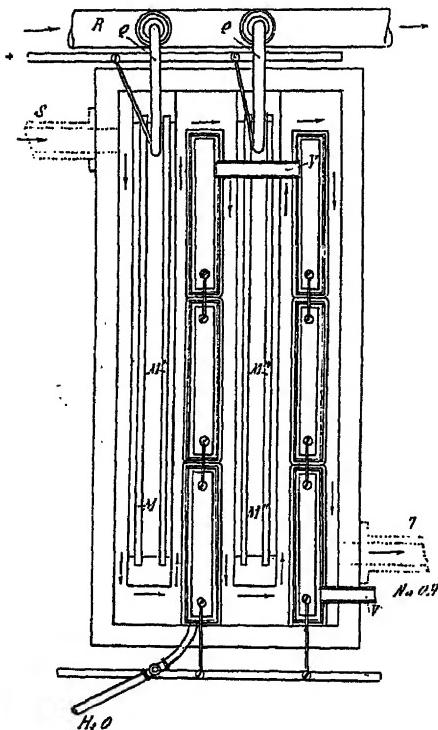


Fig. 72.

zwischen Anoden und Kathoden gebildeten Irrgang, um bei  $T$  den Apparat zu verlassen und eventuell in einen anderen einzutreten, wie dieselben die gewünschte Klemmenspannung erfordert.

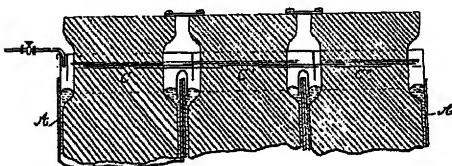


Fig. 73.

Der bei *S* eintretende Elektrolyt, der beispielsweise eine Kochsalzlösung sei, gibt sein Chlor an die Anoden ab, aus denen es durch *Q* und Hauptrohr *R* an den Ort seiner weiteren Verwendung gelangt. Das Natrium wandert durch die Scheidewand zum Quecksilber, bildet mit diesem ein Amalgam, welches durch das im Reaktionsgefäß darauf schwimmende Wasser in Natronhydrat umgesetzt wird, und gelangt durch *V* nach den Reaktionsgefäßen der nächsten Kathodenreihe *U<sup>1</sup>*, um aus *V<sup>1</sup>* als hochkonzentrierte Lösung und in beinahe chemisch reinem Zustand auszutreten.

#### Patentansprüche:

1. Zur Elektrolyse, insbesondere von Salzen, deren metallische Bestandteile mit Quecksilber Amalgame bilden, eine im Ruhezustand befindliche Quecksilberkathode, welche durch für die Wanderung der Ionen durchlässige Scheidewände in senkrechter Stellung und von den Anodenräumen getrennt gehalten wird.

2. Eine Ausführungsform der Kathode nach Anspruch 1, bei welcher ein Verdrängungskörper (*C*) zur Erzielung einer nur dünnen Quecksilberschicht und ein unten offenes Gefäß (*D*) zur Aufnahme der zur Zersetzung des Amalgams dienenden Flüssigkeit in das Quecksilber eintauchen.

Das zweite Patent Kellners, D. R.-P. Nr. 73224 vom 17. August 1892, ist dasjenige, welches zu den lebhaftesten Auseinandersetzungen und auch zu Prozessen Veranlassung gegeben hat<sup>1)</sup>. Es bezieht sich auf rein theoretische Erwägungen ohne irgend welche konstruktiven Angaben. Seiner Wichtigkeit wegen sei es hier vollständig nach dem amtlichen Text wiedergegeben.

Verfahren zur Verminderung der bei gewissen elektrolytischen Prozessen erforderlichen Energie. Das den Gegenstand der Erfindung bildende Verfahren bezweckt die rationelle Ausnutzung der bei gewissen elektrolytischen Zersetzungsprodukten auftretenden chemischen Energie, bzw. der hierbei frei werdenden Bildungswärme, und zwar für den Prozess selbst, so dass hierdurch die sonst zur Durchführung desselben notwendige elektrische Energie, welche von irgend einer Stromquelle geliefert werden muss, wesentlich verringert wird.

Tatsächlich ist es bei allen bis jetzt in Vorschlag gebrachten elektrolytischen Verfahren ein nicht zu beseitigendes Erfordernis, diejenige elektromotorische Kraft in Anwendung zu bringen, welche

1) Siehe „Times“, 14. April 1899 und 31. Juli 1900.

der Bildungswärme des Elektrolytes äquivalent ist. Diese erhellt beispielsweise daraus, dass die Elektrolyse einer Lösung von  $2\text{NaCl}$  eine Spannung von 4,184 Volt erfordert, weil die Bildungswärme dieses Salzes in wässriger Lösung, welche überwunden werden muss, 193020 g/cal beträgt. Demnach kann selbst die theoretische Pferdekraft, zu 736 Volt-Ampère gerechnet, pro Stunde nicht mehr als

$$\frac{736}{4,2} = 175 \text{ Amp.} \times 1,3 \text{ g Cl} = 227,5 \text{ g Cl}$$

liefern, und dieser grosse Kraftverbrauch bildet auch hauptsächlich das Hindernis, welches der Anwendung der Elektrolyse zur industriellen Gewinnung von Bleichmitteln und Alkalien bis jetzt im Wege steht.

Dieser Kraftverbrauch kann nun durch Anwendung des nachstehend beschriebenen Verfahrens sehr wesentlich herabgemindert werden, wodurch es möglich wird, die Elektrolyse für Zwecke der Industrie auch in allen jenen Fällen anzuwenden, wo die bestehenden Kraftverhältnisse dies bisher unmöglich machen.

Das Kennzeichnende dieses Verfahrens besteht darin, dass die Bildungswärme, welche bei den während der Elektrolyse vor sich gehenden sekundären Prozessen frei wird und bis jetzt ungenutzt verloren geht, durch Anbringung einer dritten Elektrode in elektrische Energie übergeführt wird; dieser, aus einer bisher nicht ausgenutzten Kraftquelle erhaltene elektrische Strom wird für den Prozess selbst verwendet und leistet hierbei den grössten Teil der gesamten Zersetzungskraft.

Zur Ausführung des Verfahrens wird, wie dies wiederholt vorgeschlagen wurde, eine Quecksilberkathode benutzt; jedoch wird an derjenigen Stelle des Apparates, an welcher diese Quecksilberkathode mit Wasser oder einem anderen Körper in Berührung kommt, um das Kathion daraus zu entfernen, eine Elektrode angebracht, durch welche die als Wärme frei werdende Energie sofort in Elektrizität übergeführt wird. Das als Kathode bei der Elektrolyse benutzte Quecksilber wird also in Gegenwart einer eigens zu diesem Zweck angeordneten Elektrode und derjenigen Flüssigkeit, an welche das im Amalgam enthaltene Metall gebunden werden soll — Wasser, wenn Hydroxyde oder Säuren, wenn Salze gebildet werden sollen —, als Anode und die erwähnte (dritte) Elektrode als Kathode geschaltet.

Der elektrolytische Apparat besteht demnach aus zwei Teilen:  
a) aus einem Zersetzungsräum, der den Elektrolyt enthält, und

b) aus einem Bildungsraum, der diejenige Flüssigkeit enthält, an welche das im Zersetzungsräum abgespaltene Kathion gebunden werden soll. Der Zersetzungsräum enthält eine aus geeignetem Material hergestellte Anode, und Quecksilber als Kathode, welch letzteres aber gleichzeitig die Anode des Bildungsraumes bildet und daselbst einer anderen Kathode gegenübersteht, so dass der ganze Apparat drei Elektroden besitzt, von denen die durch das Quecksilber gebildete eine doppelte Rolle spielt, nämlich als Kathode für den Zersetzungsräum und als Anode für den Bildungsraum.

Hierdurch wird erreicht, dass die bei der Bildung des Hydroxydes oder Salzes frei werdende Bildungswärme in Elektrizität umgesetzt wird, welche für den elektrolytischen Zersetzungsprozess selbst nutzbar gemacht wird, weil sie nicht, wie bei Sekundärbatterieen, nach aussen abgeleitet, sondern im Apparat selbst zur Entlastung derjenigen Hauptstromquelle verwendet wird, welche die Spaltung des Elektrolytes bewirkt.

Es ist wohl bekannt, ein elektrolytisch erzeugtes Metallamalgam zur Stromerzeugung zu benutzen; das wesentlich Neue des vorliegenden Verfahrens liegt aber darin, diese Stromerzeugung infolge Anwendung einer besonderen (dritten) Elektrode als fort-dauernde Wirkung einer mit derselben parallel laufenden elektrolytischen Zerlegung auftreten zu lassen und sie für diese Zerlegung, also im Apparat selbst, nutzbar zu machen, so dass die Bildung eines Körpers, zu dessen Gewinnung die Elektrolyse in Anwendung gebracht wird, gleichzeitig den weitaus grösseren Teil des zu seiner eigenen Abspaltung notwendigen Stromes selbst liefert, wodurch ein neuer, höchst bedeutender technischer Erfolg erreicht und eine bisher völlig wertlos verlaufene Reaktion technisch nutzbar gemacht wird.

Um den Verlust an Wärme-Arbeit zu vermeiden, welcher durch die Zersetzung von Wasser infolge des abgespaltenen Natriums eintreten würde, und um gleichzeitig eine Depolarisation infolge des dabei nascierenden Wasserstoffes zu umgehen, fügt man dem Wasser in der Bildungszelle Natriumnitrat zu und erhält dadurch gleichzeitig neben der Vermehrung des Hydroxydes noch Ammoniak als wertvolles und beim Eindampfen der Natriumhydroxydlösung einfach davon zu trennendes Nebenprodukt.

#### Patentanspruch:

Das Verfahren, die bei den sekundären Vorgängen eines elektrolytischen Zerlegungsprozesses frei werdende Wärme-Arbeit

zur Verminderung der für die primäre Elektrolyse erforderlichen Energie nutzbar zu machen, dadurch gekennzeichnet, dass das bei der Elektrolyse in der Zersetzungszelle als Kathode benutzte Quecksilber zugleich als Anode in einer besonderen Bildungszelle mit einer dritten Elektrode geschaltet wird, wodurch die in Elektrizität umgesetzte Bildungswärme in die Zersetzungszelle zurückgeführt wird, so dass für die daselbst vor sich gehende Zerlegung nur ein um diese Elektrizitätsmenge verminderter Hauptstrom notwendig wird.

Da das D. R.-P. Nr. 80300 sich nur auf die Reduktion des Natriumnitrats bezieht, geben wir nur den Patentanspruch wieder, der folgendermassen lautet:

Verfahren zur gleichzeitigen Gewinnung von Chlor, Natriumhydroxyd und Ammoniak, darin bestehend, dass das bei der elektrolytischen Zerlegung von Kochsalzlösung unter Benutzung von Quecksilber als Kathode entstehende Natriumamalgam behufs Zerlegung in dünner Schicht auf schrägem gewellten Boden unter einer eventuell er-

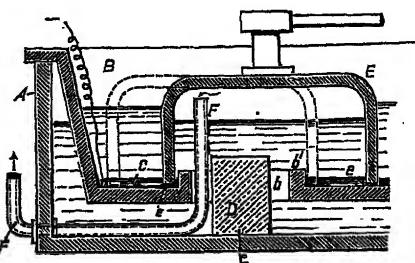


Fig. 74.

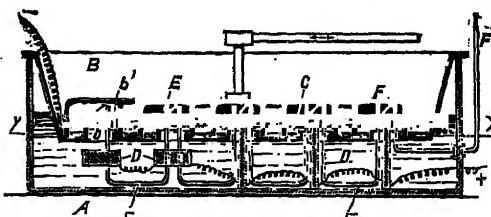


Fig. 75.

hitzten Natriumnitratlösung hindurchgeführt wird, wobei in letzterer eine geeignete Elektrode angeordnet sein und das abgekühlte Quecksilber in den Zersetzungssapparat zurückgeführt werden kann.

Eine andere Anordnung der ruhenden Quecksilberkathode ist unter dem Namen „gleitende Scheidewand“ bekannt und ist der Gegenstand des D. R.-P. Nr. 80212<sup>1)</sup>:

Durch einen Glockenschieber werden die Quecksilberschichten abwechselnd in den Elektrolysenraum und den Amalgamzersetzungsräum gebracht, ohne dass sie sich von der Stelle bewegen. Von beistehenden Figuren zeigt die erste (Fig. 74) einen senkrechten

1) „Jahrbuch der Elektrochemie“, Bd. 2, S. 231.

Schnitt durch eine Zelle des Apparates; die zweite (Fig. 75) ist ein Längsschnitt durch den genannten Apparat; Fig. 76 ist ein Horizontalschnitt nach der Linie  $y$  bis  $y$  in Fig. 75; und die Fig. 77 u. 78 sind Schnitte durch die Glocke bei zwei verschiedenen Ausführungsformen.

Der Apparat besteht aus dem Behälter  $A$  zur Aufnahme des Elektrolytes und aus einem in diesen Behälter eingesetzten oder eingehängten Trog  $B$ , welcher im Boden Öffnungen  $b$  besitzt, die von überhöhten Rändern  $b^1$  umgeben sind, wodurch die den Boden des Troges bedeckende, als Kathode fungierende Quecksilberschicht  $C$  am Ausfliessen durch die Öffnungen  $b$  verhindert wird. Im Elektrolyseraum des Behälters  $A$  sind die Anoden  $D$  horizontal oder vertikal angeordnet,

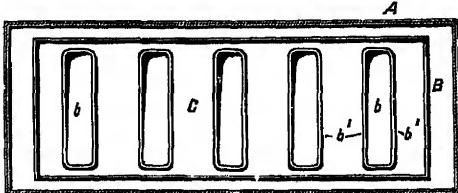


Fig. 76.

welche im letzteren Fall auch durch die Öffnungen  $b$  in den Trog  $B$  hineinreichen können. Jede der Trogöffnungen ist durch eine Glocke  $E$  aus Glas, Steinzeug, Porzellan, Ebonit oder dergl. nicht leitendem Material überdeckt, welche mit ihrem freien Rand ins Quecksilber taucht und eine grössere Breite als die Öffnung  $b$  hat, so dass sie um ein gewisses Mass über diese Öffnung hin- und herbewegt werden

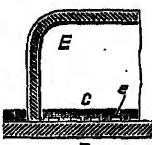


Fig. 77.

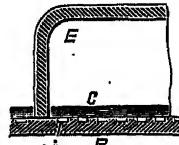


Fig. 78.

kann, wobei der nach aufwärts vorstehende Rand  $b^1$  die Bewegung begrenzt. Die Glocke umschliesst so den mit Behälter  $A$  kommunizierenden Zersetzungsräum und bildet eine den Strom nicht leitende Scheidewand zwischen diesem und dem Bildungsräum des Troges  $B$ , der oberhalb der den Verschluss bildenden Quecksilberkathode  $C$  mit Wasser, Säure oder einem anderen Körper, an welchen das Kathion gebunden werden soll, gefüllt wird.

Im Rand der Glocke oder im Boden des Troges sind Schlitze oder Ausschnitte  $e$ , bzw.  $b^2$  angebracht, damit bei der Verschiebung der Glocke durch den auf dem Boden des Troges  $B$  gleitenden Rand das Quecksilber nicht verdrängt wird.

Ein Gasableitungsrohr  $F$  führt aus dem Zersetzungsräum nach ausserhalb des Schlittens  $A$ ; die Anode  $D$  und die Quecksilberkathode  $C$  stehen mit den Poldrähten der Elektrizitätsquelle in Verbindung.

Bei grösseren Apparaten werden sämtliche Glocken vorteilhaft zu einem mit Zwischenwänden versehenen, im Trog *B* hin und her schiebbaren Deckel vereinigt, wobei die Räume zwischen je zwei Glocken durch seitliche Öffnungen mit dem Trog kommunizieren. Die Gasableitungsrohre *F* werden dann so angeordnet, dass das gebildete Gas durch die Glocken der Reihe nach hindurchgeführt und aus der letzten Glocke abgeleitet wird.

Der Apparat funktioniert in folgender Weise: Der den Behälter *A* und die Zersetzungsräume füllende Elektrolyt, z. B. Kochsalzlösung, wird durch die unter den Glocken *E* vor sich gehende Elektrolyse zerlegt, das entwickelte Chlorgas wird durch das Rohr *F* abgeleitet, während sich das Natrium mit dem innerhalb der Glocken *E* auf einer Seite der Anoden befindlichen Quecksilber amalgamiert.

Werden nun die Glocken nach links in die punktiert gezeichnete Stellung verschoben, so gelangt dadurch die ruhende Quecksilberkathode mit dem Amalgam in den Bildungsraum des Troges, welcher z. B. mit Wasser gefüllt ist; das Amalgam wird zerlegt und Natriumhydroxyd gebildet. Gleichzeitig gelangt durch die Verschiebung der Glocken der vorher ausserhalb ihrer linksseitigen Scheidewände, also im Bildungsraum befindliche Teil der Quecksilberkathode in den Zersetzungsräum und bewirkt die Amalgamation des in letzterem beständig abgespaltenen Natriums.

Werden die Glocken wieder nach rechts zurückgeschoben, so gelangt das links von den Anoden befindliche Quecksilber mit Amalgam zur Auflösung in den Bildungsraum des Troges und damit in den Wirkungsbereich des Wassers; anderseits das rechts von den Anoden befindliche Quecksilber, dessen Amalgam inzwischen zerlegt worden ist, wieder in den Zersetzungsräum zu neuer Amalgabildung.

#### Patentanspruch:

Apparat zur Elektrolyse mittels ruhender Quecksilberkathode, gekennzeichnet durch in die letztere eintauchende, hin und her bewegbare Scheidewände oder Glocken, welche die Zersetzungsräume umschließen und durch ihre Hin- und Herbewegung die Kathode abwechselnd in den Wirkungsbereich des Elektrolyten und des an das Kathion zu bindenden Körpers bringen.

In demselben Jahre entnahm Kellner unter Nr. 85360 ein Deutsches Reichs-Patent für eine, auf bewegtes Quecksilber bezügliche Anordnung<sup>1)</sup>:

1) „Jahrbuch der Elektrochemie“, Bd. 2, S. 233 bis 236.

Die Fig. 81 bis 83 zeigen den mit schraubengangförmigen Rinnen zur Führung des Quecksilberstreifens versehenen Zylinder in perspektivischer Ansicht und einen Teil desselben in senkrechtem und wagerechtem Schnitt. Die Fig. 84 bis 86 zeigen in Ansicht, senkrechtem und wagerechtem Schnitt eine zweite Ausführungsart in flacher Form, welche hauptsächlich dazu dient, in bereits vorhandenen Apparaten statt des Diaphragmas eingesetzt zu werden. Die Fig. 87 bis 89 zeigen eine weitere Ausführungsform des

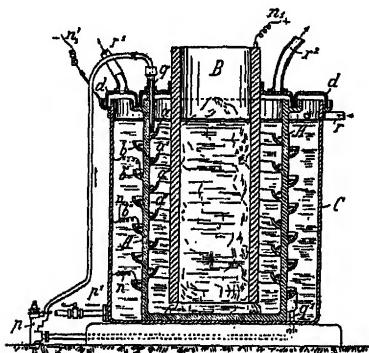


Fig. 79.

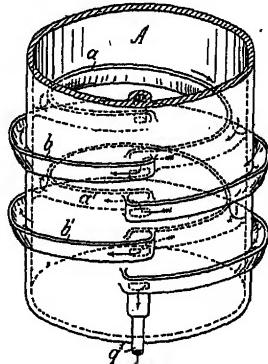


Fig. 81.

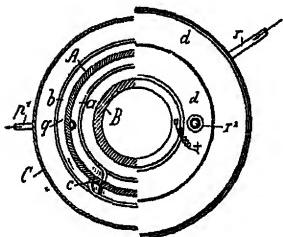


Fig. 80.

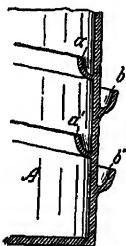


Fig. 82.



Fig. 83.

Apparates in Oberansicht, senkrechtem Schnitt und eine Sonderansicht der hierbei verwendeten Rinne, wobei die streifenförmige Quecksilberschicht im Gegensatz zu den beiden früheren Ausführungsformen beiderseitiger Einwirkung ausgesetzt ist (von beiden Seiten bestrahlt wird) und daher mit grösster Stromdichte arbeitet.

Bei den in Fig. 79 bis 83 dargestellten Apparaten ist *A* ein aus Porzellan oder Steingut hergestellter Zylinder, welcher mit zahlreichen schraubengangartigen Ringen *a*, *a'*, *a''* . . . *b*, *b'*, *b''* . . . , von denen der Übersichtlichkeit wegen nur einige gezeichnet sind,

versehen ist, durch welche das Quecksilber in Form eines schmalen Streifens läuft. Diese Rinnen sind am Zylinder *A* (Fig. 81) derart angeordnet, dass die ungeraden Schraubengänge bildenden Rinnen an der Innenseite, die die geraden Schraubengänge bildenden an der Aussenseite des Zylinders verlaufen, wobei die inneren in der Zersetzungszelle liegenden Rinnen mit den in der Bildungszelle befindlichen äusseren Rinnen je durch eine in der Zylinder-

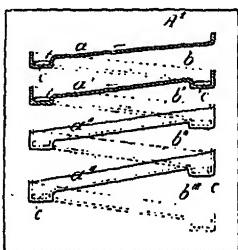


Fig. 84.

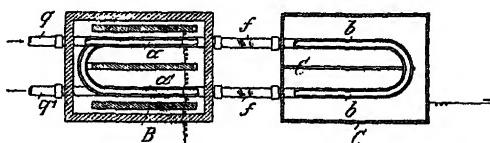


Fig. 87.

Fig. 84.



Fig. 85.

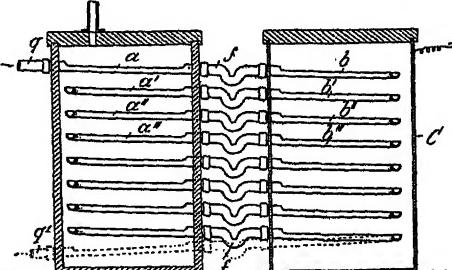


Fig. 88.

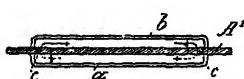


Fig. 86.

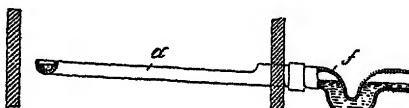


Fig. 89.

wandung hergestellte schlitzförmige Öffnung oder einen Spalt *c* verbunden sind.

In dem Zylinder *A*, dessen oberster Rinne *a* das Quecksilber durch ein Rohr *q* zugeführt wird, sind eine oder mehrere geeignete Anoden *B* vorteilhaft in Zylinderform eingesetzt, welche mit dem zu zerlegenden festen Salz gefüllt werden, so dass dieses nicht in die Quecksilberrinnen gelangen, dagegen, von unten in die Lösungslüssigkeit übertretend, letztere beständig anreichern kann. Das Ganze wird in ein Gefäß *C* eingestellt, welches denjenigen

Körper enthält, an den das abgeschiedene Kathion gebunden werden soll, z. B. Wasser, und mit einem Deckel  $d$  geschlossen ist.  $r$  ist das Eintritsrohr für das Wasser oder eine andere Reaktionsflüssigkeit und  $r_1$  und  $r_2$  sind Gasableitungsröhren für Wasserstoff und Chlorgas.

Die Anode  $B$  ist mit dem positiven Poldraht  $n_1$  und das Quecksilber mit dem negativen Poldraht  $n'_1$  einer Stromquelle verbunden.

Wenn der Widerstand des langen Quecksilberstreifens bei der bedeutenden Stromabfuhr ein bereits bemerkbarer sein würde, so erscheint es angezeigt, diesen die Schraubenlinie bildenden Quecksilberstreifen an verschiedenen Stellen seiner Länge mit dem negativen Pol der Elektrizitätsquelle zu verbinden. Zu dem Zweck wird das Gefäß  $C$  selbst aus Eisen angefertigt und mittels der Drähte  $n$  mit dem Quecksilber an verschiedenen Stellen leitend verbunden, während es selbst diese so gesammelten Ströme durch den Draht  $n'_1$  zum Dynamo zurückführt, wie das in Fig. 79 links unten zu ersehen ist.

Der Apparat wirkt nun in folgender Weise: Soll z. B. Äztnatron und Chlor oder Äztnatron, Ammoniak und Chlorgas aus Kochsalz dargestellt werden, so lässt man in die oberste innere Rinne  $a$  Quecksilber ein; aus der in der Zersetzungssquelle befindlichen Kochsalzlösung wird nun nach Stromschluss Natrium an das Quecksilber abgegeben, um während des Laufes des Quecksilbers durch den zweiten, an der Aussenseite des Zylinders  $A$  liegenden Schraubengang  $b$  sofort an das im Bildungsraum befindliche Wasser, bzw. die Natriumnitratlösung unter Bildung von Äztnatron, bzw. auch Ammoniak abgegeben zu werden. Das vom Amalgam befreite Quecksilber gelangt unmittelbar darauf in den nächsten inneren Schraubengang  $a'$ , amalgamiert sich wieder mit Natrium, führt das Amalgam wieder in die Bildungszelle, um es in dem äusseren Schraubengang  $b'$  abzugeben u. s. f., und gelangt schliesslich in reinem Zustand durch das Rohr  $q^1$  aus dem Apparat zu einer Pumpe  $p$  oder einer sonst geeigneten Hebevorrichtung, durch welche es wieder dem Rohr  $q$  und dadurch der obersten inneren Rinne  $a$  zwecks neuerlicher Reaktion zugeführt wird.

Die konzentrierte Natronlauge wird aus dem Gefäß  $C$  durch das Rohr  $p_1$  abgelassen, während das Rohr  $r_1$  den gebildeten Wasserstoff oder das Ammoniak und das Rohr  $r_2$  das Chlor abführt.

Durch die beschriebene Anordnung der Quecksilberrinnen ist eine vollständige Abdichtung des Zersetzungsräumes gegen den

Bildungsraum a priori geschaffen. Wird darauf aber kein Gewicht gelegt, so kann statt des Zylinders  $A$  auch eine isolierende Wand  $A^1$  zur Trennung der beiden Räume benutzt werden, wie dies die Fig. 84 bis 86 zeigen. Diese Wand enthält auf beiden Seiten die nach entgegengesetzten Richtungen geneigten und durch Schlitze  $c$  verbundenen Rinnen  $a\ a'\dots b\ b'\dots$ , so dass das Quecksilber nach einer flach gedrückten Schraubenlinie oder im Zickzackwege abwechselnd durch den Zersetzung- und Bildungsraum geht. Diese Anordnung eignet sich namentlich für bereits bestehende, mit Diaphragmen arbeitende elektrolytische Apparate, da an Stelle des Diaphragmas nur die Wand  $A^1$  eingesetzt zu werden braucht.

Für sehr grosse Apparate empfiehlt sich die in den Fig. 87 bis 89 angegebene Ausführungsform. Bei dieser sind die Rinnenteile  $a\ a'\dots$  und  $b\ b'\dots$  in voneinander vollständig gesonderten Behältern — Zersetzungsbekälter und Bildungsbekälter — angeordnet und durch gebogene, ausserhalb dieser Behälter liegende Rohre  $f$  miteinander verbunden. Das durch das Rohr  $q$  zugeführte Quecksilber kreist daher nur in einem halben Schraubengange zwischen drei gegenpoligen Elektroden und ist hierbei von beiden Seiten der Wirkung dieser Elektroden ausgesetzt, so dass also nur die Hälfte des Quecksilbers erforderlich wird, während die Leistung dieselbe ist, wie bei den früher beschriebenen Anordnungen.

#### Patentansprüche:

1. Eine Ausführungsform des durch das Patent Nr. 64409 geschützten Verfahrens der Elektrolyse von Salzlösungen unter Anwendung bewegter Quecksilberkathoden, dadurch gekennzeichnet, dass das Quecksilber in Form schmaler Streifen in Windungen abwechselnd durch den Zersetzung- und Bildungsraum geleitet wird, so dass es stellenweise als Kathode wirkt und das Amalgam unmittelbar nach seiner Bildung im Zersetzungsräum in den Bildungsraum überführt, während es nach Abscheidung des Natriums wieder in den Zersetzungsräum zwecks neuerlicher Amalgambildung tritt, welcher Vorgang sich so oft wiederholt, als Windungen vorhanden sind.

2. Zur Ausführung des unter 1 angegebenen Verfahrens ein Apparat, bestehend aus schraubengang- oder zickzackförmigen Rinnen zur Fortleitung des Quecksilbers, deren Windungen auf beiden Seiten einer zylindrischen oder flachen Wand abwechselnd angeordnet und der Reihe nach durch in letzterer angebrachte Schlitte verbunden sind.

3. Eine Ausführungsform des unter 2. gekennzeichneten Apparates, bei welcher die Schraubenwindungen der Rinnen in den räumlich getrennten Zersetzung- und Bildungsbehältern angeordnet und durch ausserhalb der letzteren liegende Rohre verbunden sind, wobei die gegenpoligen Elektroden beiderseits der Rinnenstücke auf das Quecksilber einwirken.

Das letzte zu besprechende Patent, D. R.-P. Kellners (Nr. 86567) bezieht sich auf die Zersetzung des Amalgams in getrennten Zellen, so dass der erzeugte Strom für sich abgeleitet wird<sup>1)</sup>:

Die Zellen *a*, in denen das zu zerlegende Salz elektrolysiert wird, sind vollständig getrennt von denjenigen Zellen *b b'*, in denen das während der Elektrolyse erhaltene Amalgam wieder zerlegt wird. Um jedwede

elektrische Verbindung zwischen beiden Systemen abzuschneiden, darf der Amalgamstrom von dem einen zum anderen kein zusammenhängender sein. Es sind deswegen Schaukeltröge *d* vorgesehen, denen die flüssige Legierung durch das Rohr *c* zugeführt wird.

Sobald eine Abteilung von *d* gefüllt ist, kippt sie zur Seite, indem sie die nächste Abteilung unter die Mündung von *c* bringt und sich selbst entleert. Auch zwischen Reihen *b* und *b'* der Amalgam-

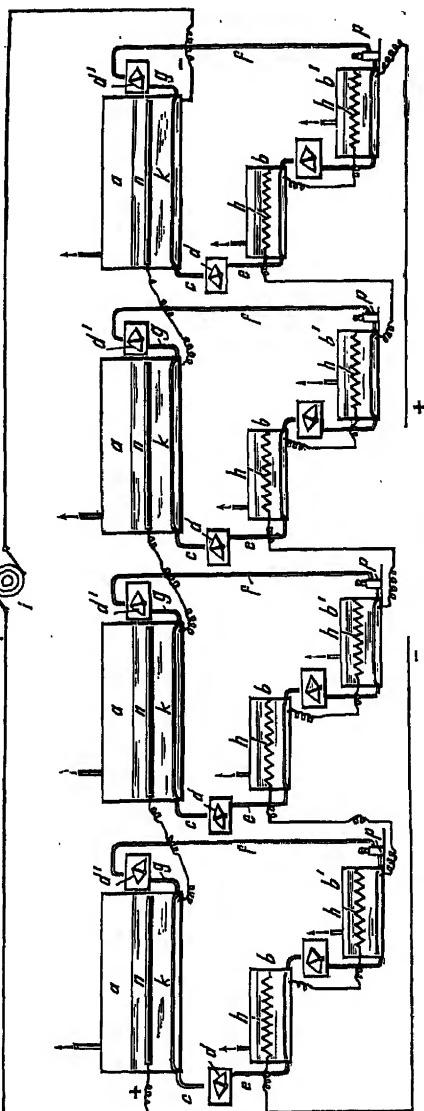


Fig. 90.

1) „Jahrbuch der Elektrochemie“, Bd. 2, S. 237.

zersetzer sind gleiche Vorrichtungen angebracht. Das schliesslich erhaltene Quecksilber wird mit Hilfe einer Pumpe  $p$ , der Rohrleitung  $f$  und  $g$  und der Kipptröge  $d'$  nach den Zellen  $a$  zurückbefördert.

Die Zellen  $a$  können parallel oder hintereinander geschaltet sein; die Zellen  $b b^1$  werden aber stets hintereinander geschaltet. In ersteren bezeichnet  $n$  die Anoden,  $k$  die Kathoden, in letzteren  $h$  die Kathoden.

Zur Einleitung oder Beschleunigung der Elektrolyse können die Zellen  $b b^1$  mit einer Stromquelle verbunden werden, während sie sonst als Stromerzeuger dienen.

#### Patentansprüche:

1. Schaltungsweise und Verfahren zur Elektrolyse von Verbindungen, deren elektropositiver Bestandteil mit Quecksilber Amalgam bildet, dadurch gekennzeichnet, dass das als Kathode verwendete Quecksilber nach Anreicherung mit dem Amalgam aus der Zersetzungszelle  $a$  durch ein Kippgefäß aus isolierendem Stoff oder dergleichen kontinuierlich entfernt und in räumlich und elektrisch von der Zersetzungszelle vollständig getrennte, mit Elektroden  $h$  versehene Bildungszellen  $b b^1$  übergeführt wird, welche durch Hintereinanderschaltung auf ein vom Zersetzungstrom unabhängiges Potential gebracht werden können.

2. Bei dem unter 1. angegebenen Verfahren die Einleitung einer Wasserzersetzung in den Bildungszellen  $b b^1$  vermittelst einer besonderen Stromleitung durch die letzteren, zwecks Zerlegung schwerer zersetzbarener Amalgame.

3. Bei dem unter 1. angegebenen Verfahren die Ableitung des in den Bildungszellen kontinuierlich erzeugten Stromes zwecks Leistung äusserer Arbeit.

#### 25. Kelly.

Patentiert: Vereinigte Staaten, Nr. 627193 vom 31. Januar 1899;  
" " " 679476.

Bei der Elektrolyse von Chlornatrium mit Quecksilberkathoden zum Zweck der Gewinnung von kaustischer Soda verwendet man bisher entweder Amalgamwaschkammern aus isolierendem Material oder aus Eisen. Beide Formen haben ziemliche Nachteile. Kammern aus isolierendem Material gestatten selbst bei grosser Quecksilberoberfläche nur eine langsame Zerlegung des Amalgams, welche Zerlegung bekanntlich durch Verwendung eines Kurzschluss-

elementes beschleunigt wird. Übrigens werden solche Kammern auch bis zu einer gewissen Grenze von der Alkalilauge angegriffen, wodurch die Reinheit des Produktes vermindert wird.

Anderseits wird Eisen an feuchter Luft oder in Lösungen oxydiert, selbst, wenn letztere kein Alkali enthalten. Eine geringe Menge Eisenoxyd genügt schon, um das Aussehen grosser Posten Alkali zu verschlechtern, was gegen die Anwendung des Eisens spricht. Der Erfinder behauptet nun, ein einfaches und billiges Mittel gefunden zu haben, um diese Schwierigkeiten zu vermeiden und beschreibt seine Erfindung in nachstehender Weise:

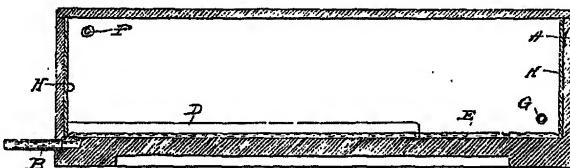


Fig. 91.

Fig. 91 stellt einen Längsschnitt, Fig. 92 einen Querschnitt durch den Amalgawäscher dar. *A* ist ein Behälter, welcher zur Erzielung grösserer Stabilität am besten aus Gusseisen gemacht wird. Dieser Behälter hat eine Einströmöffnung *F* für frisches Wasser und eine Abzuleitung *G* für die Alkalilauge. Er enthält ferner eine vorstehende Leiste *D*, welche sich nur durch einen Teil der Länge des Behälters erstreckt und aus einem gegen die Alkalilauge widerstandsfähigen Material hergestellt ist. Ausserdem ist der Behälter mit den Ein- und Ausströmöffnungen *B* und *C* für das Amalgam *E* versehen. Durch die vorspringende Leiste *D* ist das Amalgam gezwungen, durch die ganze Kammer zu fliessen. Damit das Amalgam mit dem gusseisernen Aussenkasten nicht in Berührung kommen kann, ist derselbe innen mit Kohle in Platten- oder anderer Form ausgekleidet. Diese Kohlenplatten gehen bis an den Boden des Behälters, so dass die Lösung vor Verunreinigung durch Eisenoxyd geschützt ist und die bei isolierenden Wänden erforderliche grosse Quecksilberoberfläche nicht notwendig ist. Der vorspringende Teil *D* kann, wenn man ihn nicht, wie schon erwähnt, aus einem gegen Alkalilauge widerstandsfähigen anderen Material herstellen will, ebenfalls aus Kohle bestehen.

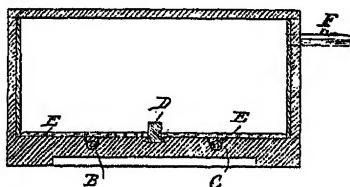


Fig. 92.

### Patentansprüche:

1. Eine Waschkammer zur Zerlegung von Alkali amalgam, deren Leistenwände aus Kohle hergestellt sind und die so angeordnet ist, dass die Kohle in elektrischer Verbindung mit dem Amalgam steht, im wesentlichen wie beschrieben.
2. Eine Waschkammer zur Zerlegung von Natrium amalgam, bei welcher die mit dem Zersetzungswasser in Berührung stehenden Teile aus Kohle bestehen und in elektrischer Verbindung mit dem Amalgam sind, im wesentlichen wie beschrieben.

Die Zirkulationsvorrichtung von Kelly (Vereinigte Staaten-Patent Nr. 679476)<sup>1)</sup> ist in Fig. 93 dargestellt. Die die Anoden G umfassende Glocke aus nicht leitendem Material ist an Stützen unbeweglich aufgehängt. Ihr offener Boden ist durch eine Quecksilberschicht abgeschlossen, welche gleichzeitig den Boden des Amalgamwäschers C bedeckt. Letzterer wird durch die Exzentervorrichtung L und M kontinuierlich hin- und hergeschoben. Dabei gerät das Amalgam in lebhafte Zirkulation und wird durch das über ihm in C befindliche Wasser gut ausgelaugt.

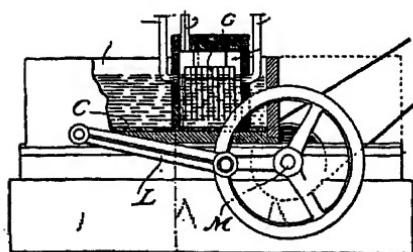


Fig. 93.

### 26. Kynaston.

Patentiert: Deutschland, Nr. 126317 vom 4. Dezember 1898;  
England, Nr. 15976 vom 21. Juli 1898;  
Belgien, „ 140384 „ 23. Januar 1899;  
„ 148755 „ 23. März 1900;  
Vereinigte Staaten, Nr. 666387.

Die Zelle ist nach dem englischen Patent Nr. 15976 vom Jahre 1898 von länglicher Form und mit Schieferplatten oder zusammengepassten Steinen, wie man sie für die Salzsäurebehälter verwendet, ausgekleidet. Die Anode steht senkrecht in der Mitte. An der Längsseite des Apparates sind niedrige Rinnen angebracht, welche das als Kathode dienende Quecksilber aufnehmen. Dasselbe wird auf jeder Seite der höchsten Rinne zugeführt und fliesst in

1) Siehe „Jahrbuch der Elektrochemie“, Bd. 8, S. 511.

dünner Schicht nach unten. Durch Versetzen der Öffnungen in den Rinnen wird eine zickzackförmige Bewegung des Quecksilbers bewirkt. Am Ausfluss jeder Rinne sind Überläufer vorgesehen, so dass stets eine konstante Quecksilbermenge in denselben bleibt und nur der Überschuss abfliesst. Die Chloridlösung wird in einer, dem Siedepunkt nahen Temperatur erhalten.

Die Ansprüche des belgischen Patentes Nr. 140384 lauten:

1. Ein Element oder eine Zelle zur elektrolytischen Zerlegung von Alkalichloriden und zur Herstellung von Alkali amalgamen, bei welcher die Anode im wesentlichen senkrecht angeordnet ist und gekennzeichnet durch eine oder mehrere, aus einer Anzahl übereinander gestellter Rinnen bestehende Kathoden. Der Boden der Zelle ist mit einer breiten, dünnen Quecksilberschicht bedeckt und infolgedessen kann der Anode eine sehr grosse Quecksilberschicht gegenübergestellt werden.

2. Ein Apparat nach Anspruch 1, bei welchem die verschiedenen Rinnen so übereinander angeordnet sind, dass das Quecksilber unmittelbar der jeweilig darunter stehenden Rinne zugeführt wird, ohne dass Rückzersetzung während des Durchlaufes zu befürchten ist.

Das Quecksilber sättigt sich immer mehr mit Amalgam und fliesst endlich am Boden mit dem gewünschten, bzw. praktisch herstellbaren Amalgangehalt aus.

3. Die Herstellung von Amalgamen der Alkalimetalle unter Benutzung des ad 1 und 2 beschriebenen Apparates.

Die vorstehende Fig. 94 zeigt einen Amalgamwäscher desselben Erfinders nach dem Vereinigte Staaten-Patent Nr. 666387<sup>1)</sup>. Das Prinzip ist das gleiche, wie in dem oben erwähnten Elektrolyseur, nur wirkt hier das Quecksilber als Anode und ist die beim Elektrolyseur enthaltene Kohlenanode hier durch eine Kathode aus Eisen ersetzt.

### 27. Koch<sup>2)</sup>.

Patentiert: Deutschland, Nr. 90637 vom 22. November 1895.

Die länglich viereckige Wanne A (Fig. 95) ist auf ihrem Boden mit einer Bahn C ausgestattet, deren Fläche von dem die Kathode

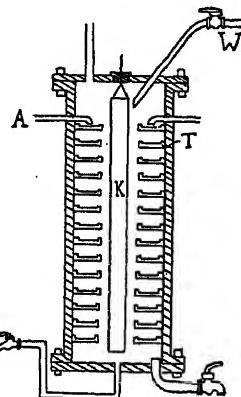


Fig. 94.

1) „Zeitschr. f. Elektrochemie“, Bd. 7, S. 1036.

2) Siehe „Jahrbuch der Elektrochemie“, Bd. 3, S. 277.

bildenden Quecksilber bedeckt ist. Der Stand des Quecksilbers ist in Fig. 96 u. 97 angedeutet. Neben der Bahn *C* sind zwei Sammelräume *v v* für Schlammansammlungen angeordnet, die nach unten zu trichterförmig gestaltet und mit verschliessbaren Ablaufröhren *g g* versehen sind. Die Seitenwände dieser Sammelräume bilden nach

der einen Seite die Begrenzung der Schieberbahn *C*, nach der anderen Seite Auflagerungsflächen für die Seitenwände des in die Wanne *A* eingebrochenen Gefäßes *B*, das oben geschlossen und unten offen ist. Die Kopfwände *ff* dieses Gefäßes tauchen bis unter das Quecksilberniveau und sind in ihrem unteren Teil nach auswärts gebogen, so dass zwischen

der Bahn *C* und diesen abgebogenen Kopfwandteilen Auslässe aus dem Innenraum des Gefäßes *B* entstehen.

Das Gefäß ist durch zwei senkrechte Querwände *b b*, die fast bis an das Quecksilberniveau reichen, in drei Abteilungen geteilt,

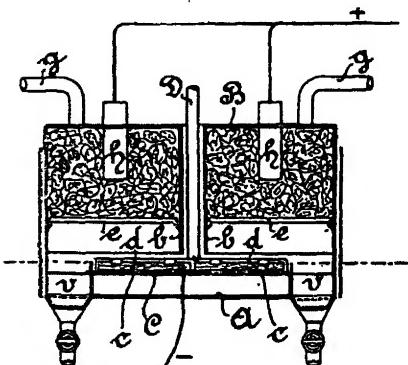


Fig. 95.

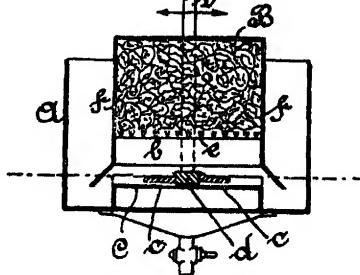


Fig. 97.

von denen die mittlere oben offen ist, damit in ihr sich die Schieberstange *D* hin- und herbewegen kann. Die beiden seitlichen Abteilungen sind mit wagerechten Rosten *ee* versehen, auf denen Koks oder ein anderes entsprechendes Material gelagert ist, in das die Anoden *hh* eingebettet sind. Diese Abteilungen haben Ableitungsrohren *gg* für die sich im Gefäß *B* entwickelnden Gase. Sie bilden zusammen einen Doppelapparat, da in jeder Abteilung

die Bildung und die Herausbeförderung des Amalgams unabhängig von der anderen Abteilung vor sich geht.

Von der Schieberstange  $D$  stehen die Schieberarme  $d d$  ab, welche nach beiden Seiten der Bewegungsrichtung mit beweglichen Teilen  $c c$  ausgestattet sind. Diese beweglichen Teile können aus starken Gummiplatten oder Platten aus anderem Material bestehen, die an den Schieberarmen durch Scharniere befestigt sind. Mit diesen Platten streichen die Schieberarme auf der Bahn  $C$  hin und her, also in der Höhe des Quecksilberkathoden-Niveaus, und

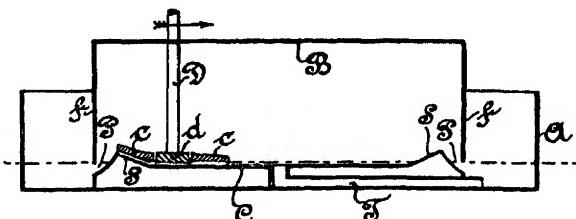


Fig. 98.

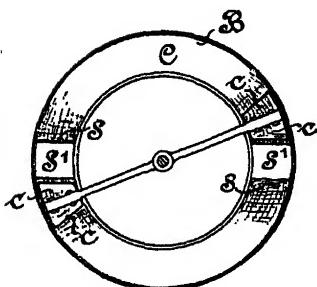


Fig. 99.

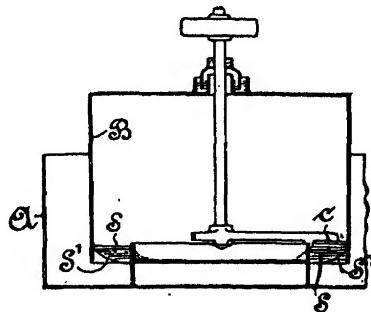


Fig. 100.

räumen dadurch das hier befindliche und sich stets neu bildende Amalgam weg, und zwar aus dem Raum des Gefäßes  $B$  in die durch die Wanne  $A$  gebildeten Aussenräume.

Die beschriebene Anordnung kann eine Abänderung dahin erfahren, dass, wie in Fig. 98 angegeben ist, die unter das Quecksilberniveau eintauchenden Kopfwände  $ff$  gerade gestaltet, dagegen an den Enden der Bahn  $C$  schräge Erhöhungen  $S$  in der ganzen Breite der Bahn angebracht sind; die nach aussen abfallende Fläche dieser Erhöhungen mündet unter dem Quecksilberniveau, doch ist zwischen ihr und der Kopfwand genügend Zwischenraum  $P$  zum Entweichen des herausgedrängten Amalgams in die Aussenräume. Die beweglichen Teile  $c$  gleiten bei ihrem Streichen auf der Bahn

diese Erhöhungen hinauf und drängen das Amalgam über die Erhöhungen weg. Da bei dieser Einrichtung ein Zurückfliessen des regenerierten Quecksilbers an den Kopfenden auf die Bahn C in den Elektrolyseräumen durch die Erhöhungen ausgeschlossen ist, so mündet zu diesem Zweck ein Kanal T von dem Aussenraum in das Bahnniveau, durch welchen das regenerierte Quecksilber zurückgeleitet wird.

Ausgeschlossen ist nicht, den Apparat in Zylinderform zu konstruieren und eine runde Streichbahn für den Schieber an die Innenwand des zylindrischen Gefäßes B zu verlegen (Fig. 99 u. 100).

In dieser runden Bahn wird eine Öffnung oder werden mehrere Öffnungen S<sup>1</sup> angeordnet; auf dieser Bahn werden die beweglichen Teile c der Schieberarme durch eine zentral stehende Welle hin- und hergeschwungen.

Für die hin- und herschwingende Bewegung der Schieber empfiehlt es sich, die Bahn zu beiden Seiten der Öffnungen S<sup>1</sup> mit den Erhöhungen S zu versehen, über welche die Schieber das Amalgam hinweg in die Öffnungen S<sup>1</sup> an jedem Ende ihrer Schwingbewegung hineinschieben.

Es entfällt bei der runden Anordnung des Apparates die Teilung des Gefäßes B für den Schieberantrieb, weil die Durchbrechung der oberen Wand zur Hinausführung der Welle durch einen hydraulischen Verschluss abgedichtet werden kann.

## 28. La Cour (bezw. La Cour und Rink).

Patentiert: England, Nr. 1783 vom 25. Januar 1901;

              "       5718                                 1902;

Frankreich, Nr. 315057 vom 15. Oktober 1901;

              "       319388 "    7. März 1902;

Belgien, Nr. 160544 vom 24. Dezember 1901;

Schweiz, "      25655 "    19. "      1901;

Kanada, "      79272 "    3. Februar 1903;

Vereinigte Staaten, Nr. 748985 (Rink).

Fig. 101 zeigt einen senkrechten Schnitt durch die Zelle. Dieselbe besteht aus einem Trog aus emailliertem Metall oder ähnlichem zweckentsprechenden Material und ist in acht Abteilungen vermittelst der Scheidewände s geteilt, welche den Boden des Apparates fast berühren. Auf dem Boden des Troges ruht die Quecksilberschicht h, welche durch eine Pumpe oder ein anderes

entsprechendes Beförderungsmittel kontinuierlich in fliessender Bewegung erhalten wird. Die Zellen 1 bis 4 enthalten die Anoden und den Elektrolyten und dienen zur Bildung des Amalgams. Die Zellen *a* bis *d* sind die Amalgamwäscher und enthalten also Alkalilauge. Eine spezielle Eigentümlichkeit der Anordnung besteht darin, dass in den Zellen *a* bis *d* ein Drahtgeflecht *e* eingebaut ist, welches den, in den Zersetzungszellen sich bildenden Wasserstoff in Bläschenform auffängt und so zwei Schichten Lösung von verschiedenem spezifischen Gewicht in der Zelle ermöglicht. Die

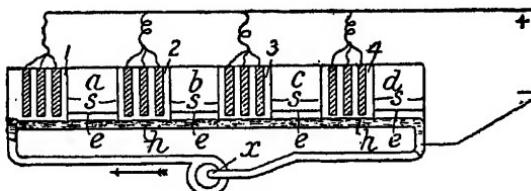


Fig. 101.

Alkalilauge fliessst unterhalb des Drahtgeflechtes, wird bei genügender spezifischer Dichte abgezogen und von selbst durch dünnerne Lauge, welche durch das Sieb zufließt, ersetzt.

Die Regulierung des Abflusses erfolgt automatisch durch ein Quecksilberventil, welches in Fig. 102 abgebildet ist<sup>1)</sup>. Dieses Ventil lässt die Lauge abfliessen, sobald sie ein bestimmtes spezifisches Gewicht erreicht hat.

Die konzentrierte Lauge fliessst durch ein Rohr *o* in ein Überlaufgefäß *q* in folgender Weise ab:

*o* ist zwischen Drahtnetz und Quecksilber in die Wand des Amalgamwäschers so eingelassen, dass, falls letzterer reines Wasser enthält, *o* und auch *p* bei *r* mit Quecksilber gefüllt ist. Sobald sich nun ein gewisses Quantum der spezifisch schweren Lauge gebildet hat, verdrängt diese etwas Metall aus *a*, damit auch aus *o*, und nun strömt etwas Lauge nach *p*, bis wieder Gleichgewicht hergestellt ist. Man hat es durch Verstellen der Schraube *s* ganz in der Hand, Laugen jeder beliebigen Konzentration zu erzeugen.

Die Ansprüche des französischen Patentes lauten:

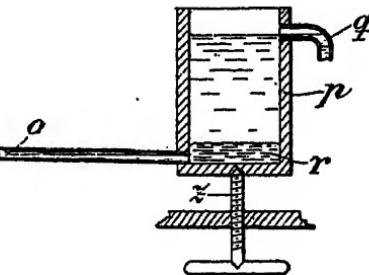


Fig. 102.

1) Siehe „Jahrbuch der Elektrochemie“, Bd. 8, S. 514.

1. Ein Verfahren zur elektrolytischen Zerlegung der Alkalichloride mittels beweglicher Quecksilberelektroden, dadurch gekennzeichnet, dass der Strom auf eine kleine Anzahl von Wegen in der Richtung der Quecksilberbewegung verteilt ist. Das Quecksilber wird in Form eines endlosen Bandes auf dem Boden einer Reihe von mit Anoden versehenen Zersetzungszellen und von Amalgamwäsichern geführt, welche verschiedenpolig geschaltet sind.

2. Bei dem Verfahren zur elektrolytischen Zerlegung von Alkalichloriden nach Anspruch 1 die Erhöhung des Wirkungsgrades des Apparates durch eine derartige Stromverteilung, dass man die Quecksilberschicht sehr dünn nimmt oder dass man, wenn dickere Quecksilberschichten angewendet werden müssen, die Bewegung in den unteren Lagen durch eingebaute kleine Gussstäbe verhindert.

3. Für die Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1 die Anwendung eines Zersetzungszapparates, welcher dadurch gekennzeichnet ist, dass eine Reihe schmäler, mit Anoden versehener Zellen *a* und eine Reihe breiterer Amalgamwaschzellen *g* abwechselt und diese durch Scheidewände *b*, die in das am Boden befindliche Quecksilber eintauchen, voneinander getrennt sind. Die letzte Zelle ist unter Zwischenschaltung einer Beförderungsvorrichtung, mit der ersten Zelle durch eine Rohrleitung für das Quecksilber verbunden.

4. Eine Ausführungsform des nach Anspruch 3 beschriebenen elektrolytischen Zersetzungszapparates, welche dadurch gekennzeichnet ist, dass einerseits die Zellen *a*, welche oben abgeschlossen sind, in einen geschlossenen Raum *p* münden und anderseits die Zellen *g* mit einem gemeinsamen Raum *o* in Verbindung stehen, so dass der Komplex *a p* mit den Anoden kammartig in den Komplex *g o* eingesetzt ist.

## 29. Le Sueur.

Patentiert: Vereinigte Staaten, Nr. 676 531.

Es ist eine eigentümliche Anordnung (siehe Fig. 103, S. 107) der Anodenkasten (*9*) im Innern des Kathodenkastens (*15*) mit einem aus einem Drahtnetz bestehenden doppelten Boden (*17*), auf welchem das Quecksilber ruht und sich auf einer Seite mit Natrium sättigt, während es dasselbe auf der anderen Seite abgibt. Es fungiert doppelpolig. Der negative Pol ist mit der äusseren, eisernen Wand verbunden.

30. Litzelmann und Tailfer.

Patentiert: England, Nr. 10925 vom 15. Juni 1900.

Das Alkaliamalgam wird durch das Rohr *G* (Fig. 104) in einen Zylinder *A* eingeführt, welcher sich in rascher Rotation befindet. Das Zerlegungsmittel für das Alkaliamalgam (Wasserdampf,

Wasser, Kohlensäure oder Alkalilauge) wird durch das Rohr *F* zugeführt. Die Mischung wird gegen die Wand *c* geschleudert, welche mit einem Dampfmantel und den Zu- und Abflussleitungen *d* und *d'* ver-

sehen sein kann. Die entstehenden Gase können bei  $E$  entweichen. Eine runde, nicht leitende Scheibe  $H$  lässt die Mischung durch die ringförmige Öffnung  $h$  nach dem Boden abfließen, wo sich das Quecksilber von der entstandenen Lösung absondert. Das Quecksilber nimmt das Niveau  $L$  und die Lösung das Niveau  $N$  ein. Um die Zerlegung des Amalgams zu beschleunigen, ist auf den isolierenden Klötzen  $i i'$  eine eiserne Platte  $J$  befestigt und als negativer Pol mit einem elektrischen Stromkreis verbunden, in welchen Stromkreis das Quecksilber, bzw. das Amalgam ebenfalls eingeschaltet ist. Das Quecksilber fliesst durch den Deckel  $l'$  und das Rohr  $L$  nach dem Behälter  $M$ , von wo es, behufs neuerlicher Verwendung, abgelassen wird.

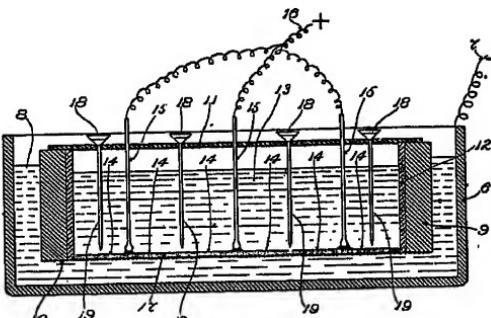


Fig. 103.

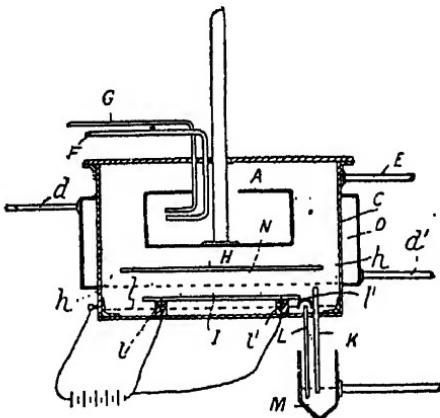


Fig. 104.

31. Mactear<sup>1)</sup>.

Patentiert: England, Nr. 16874 vom 22. August 1901;  
Frankreich, Nr. 314784 vom 7. Oktober 1901;  
Norwegen, " 11373 " 9. April 1902;  
Vereinigte Staaten, Nr. 705264 vom 22. Juli 1902;  
Kanada, Nr. 45969 vom 20. Mai 1902.

Der Apparat betrifft die Kombination eines Elektrolyseurs mit einem Amalgamwäscher, in welcher das Amalgam durch eine Propellerschraube bewegt wird (Fig. 105). Die Anodenglocke *b* ist durch Quecksilber abgeschlossen, welches mit dem in der Bohrung *e* des Eisenbodens *x* befindlichen in Verbindung steht, zwischen den Behältern *a* und *x* ist ein Raum *g* ausgespart, welcher durch die Rohre *f* mit *e* in Verbindung steht. Auch diese Teile sind

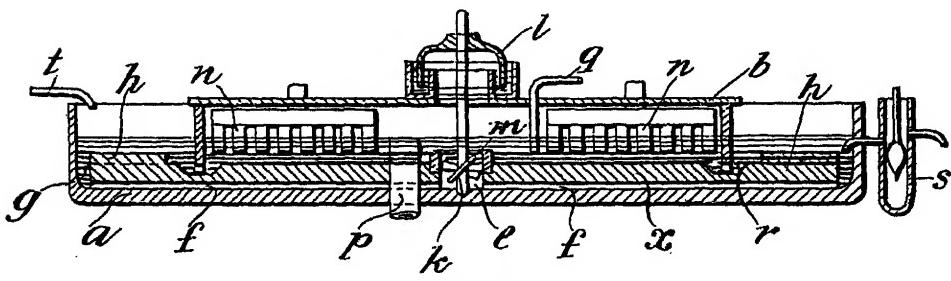


Fig. 105.

mit Quecksilber angefüllt. Die Propellerschraube *k* saugt das Metall aus der Anodenglocke an und drückt es durch *e*—*f*—*g* nach *h*, von wo es bei *r* unter ihrer Wandung in den Elektrolyseur zurückkehrt. In dem über *h* befindlichen ringförmigen Raum wird das Amalgam gewaschen. Die Natronlauge läuft durch *s* ab; *q* und *p* sind Zu- und Abflussrohr für frische und verarmte Salzsole.

32. Michel, Wilhelm und Richard<sup>2)</sup>.

Patentiert: England, Nr. 11930 vom Jahre 1899;  
Frankreich, Nr. 308076 vom 12. Februar 1901.

Die Erfinder arbeiten mit einer durch ein bewegliches Drahtgazeband gehaltenen Zwischenelektrode aus Quecksilber, bezw Amalgam.

1) Siehe „Jahrbuch der Elektrochemie“, Bd. 8, S. 512.

2) Ebenda Bd. 6, S. 364.

Der Bottich *o* (Fig. 106) wird durch eine Scheidewand *b* in zwei Zellen *m* und *n* geteilt. Unten taucht die Scheidewand *b* in Quecksilber, oben ragt sie aus der Flüssigkeit hervor. Um *b* herum läuft ein endloses Band *d* aus Drahtgaze über die Walzen *s*, *s<sup>1</sup>*, *s<sup>2</sup>*, *s<sup>3</sup>*, *s<sup>4</sup>*, *s<sup>5</sup>*. Die Zelle *m* enthält die zu elektrolysierende Salzlösung, in welche die Anode *a* eintaucht; die Zelle *n* mit der Kathode *c* wird mit Wasser oder besser einer verdünnten Natronlauge gefüllt. Eine Scheidewand *l* mit einem Gummiband *l'* soll den Übertritt des Chlors nach *n* verhindern.

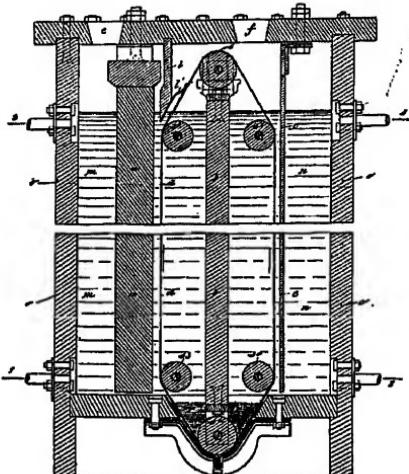


Fig. 106.

33. Müller<sup>1)</sup>.

Patentiert: Deutschland, Nr. 113603.

Die Elektrolyse findet in dem Behälter *A* statt, zwischen der als Anode dienenden durchbrochenen Kohlenplatte *a*, durch deren Löcher das abgeschiedene Chlor hindurchtritt, um durch das Rohr *b* beständig auszuströmen, und der die Kathode bildenden, über den aus Steingut u. s. w. hergestellten Doppelkegel *c* in radialer Richtung stetig und ruhig dahinfliessenden dünnen Quecksilberschicht *c'*. Die obere Fläche jenes Körpers dacht sich von dem mittleren Rohre *d*, durch welches dieses Metall eingeführt wird, aus ganz schwach nach aussen hin ab und wird, um eine möglichst gleichmässige Verteilung des letzteren zu sichern, am besten mit flachen, radial verlaufenden Wellen ausgestattet. Auf der unteren Seite dieses Körpers ist eine Anzahl radialer Kanäle ausgespart, durch welche das mit Alkalimetall beladene Quecksilber nach der Mitte zurückfliest, um von hier durch das Rohr *e* dem Zerlegungsbehälter *B* zugeführt zu werden.

Die Anode *a* trägt ein siebartig durchlochtes Gefäß *f*, welches das zu zersetzende Salz, das nach Bedarf durch das Rohr *g* nachgefüllt werden kann, enthält.

Aus dem Rohre *e* gelangt das amalgahaltige Quecksilber zunächst in ein weiteres senkrechttes Rohr *h*, in welches gleich-

1) Siehe „Zeitschr. f. Elektrochemie“, Bd. 7, S. 409.

zeitig durch das mittlere Rohr *i* beständig Lauge eingeführt wird (Fig. 107 u. 108). Auf diese Weise entsteht in dem unteren Teil von *h* ein Gemenge von flüssigem Metall und darin aufsteigender Lauge, welches Gemenge durch den hydrostatischen Druck der in dem senkrechten Teil des Rohres *e* enthaltenen, noch unvermischten und deshalb spezifisch schwereren Quecksilbersäule nach aufwärts gedrängt wird. Infolgedessen gelangt dieses Metall in *h* bis zu der Mündung des U-förmigen Zweigrohres *k*, und durch dieses in den

Fig. 107.

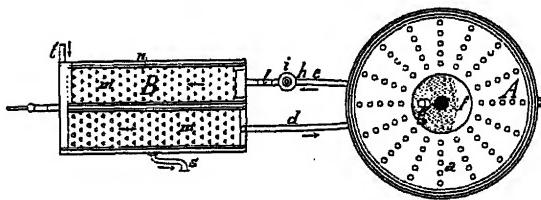
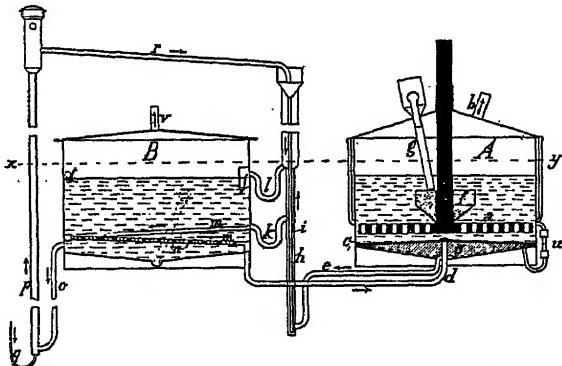


Fig. 108.

Zerlegungsbehälter *B*, während die von jenem wieder getrennte Lauge unter dem Druck der in *i* enthaltenen Flüssigkeitssäule ihre Aufwärtsbewegung bis zu dem zweiten U-förmigen Rohr *l* fortsetzt, um sodann durch dieses in den gleichen Behälter einzutreten.

In letzterem fliesst das mit Alkalimetall beladene Quecksilber über eine schwach geneigte Ebene *m* oder zwei oder mehrere solcher Ebenen hinab und stösst dabei gegen zahlreiche U-förmige Vorsprünge *n n* an, welche durch Zerteilung und fortgesetzte Oberflächenerneuerung eine energische Oxydation und Aufnahme jenes Metalles durch das damit in steter Berührung befindliche warme Wasser bewirken.

Das auf solche Weise gereinigte Quecksilber tritt am Fusse der (bezw. der letzten) schiefen Ebene in das Rohr *d* ein, das dieses in das Elektrolysiergefäß *A* zurückführt, um dort den geschilderten Kreislauf aufs neue zu beginnen. Gleichzeitig tritt aus dem Behälter *B* ein Teil der durch Aufnahme des Alkalischen gebildeten Lauge durch den Strang *o* in das senkrechte Rohr *p* ein, und wird hier vermittelst eines durch *q* beständig zugeführten Stromes schwach gepresster Luft einige Meter hoch bis zu dem Rohr *r* gehoben, um sodann durch dieses, sowie die Rohre *i*, *h* und *l* seinen Kreislauf zu vollenden.

In dem, dem letzteren entrückten tiefsten Teil des Behälters *B*, d. h. unterhalb der schiefen Ebene *m*, auf welcher die stete Vermehrung des Alkaligehaltes stattfindet, sammelt sich allmählich infolge des grösseren spezifischen Gewichtes eine genügend angereicherte Lauge an, und wird von hier durch das aufwärts gebogene drehbare Abflussrohr *s* in demselben Masse abgeführt, in welchem man oben durch das Rohr *t* frisches Wasser eintreten lässt. Jenes Rohr ist deshalb drehbar eingesetzt, damit man durch ein allmähliches Senken desselben den hydrostatischen Druck der in *B* enthaltenen Flüssigkeit, deren spezifisches Gewicht in der ersten Zeit des Betriebes nach und nach zunimmt, mit demjenigen der Salzlösung in *A* im Gleichgewicht erhalten kann, so dass der Quecksilberstand in dem Beobachtungsglas *n* stets in gleicher Höhe bleibt. Nur durch diese beständige Abscheidung des hinlänglich angereicherten Laugeteiles und dessen Ersetzung durch frisches Wasser ist es möglich, den ganzen Prozess unter stets gleichbleibenden Verhältnissen ohne Unterbrechung durchzuführen.

Will man aber die entstehende kaustische Lauge vor der Berührung mit Kohlensäure schützen, so braucht man nur den zu ihrer Bewegung dienenden Pressluftstrom gleichfalls kreisen zu lassen.

Das in dem Zerlegungsbehälter *B* frei werdende Wasserstoffgas wird durch das Rohr *v* abgeführt.

### 34. Nashola Co.

Patentiert: Vereinigte Staaten, Nr. 636234 vom 17. Mai 1897.

Der Apparat besteht im wesentlichen aus einem elektrolytischen Trog, auf dessen schrägem Boden kontinuierlich eine dünne Quecksilberschicht fliest, in welcher das Amalgam gebildet und sofort wieder zerlegt wird.

35. Noble und Merry.

Patentiert: England, Nr. 2372 vom Jahre 1900;  
" 20200 " 9. November 1900;  
Belgien, " 153489 " 4. Dezember 1900;  
Frankreich, Nr. 305977 vom 4. Dezember 1900.

Der Behälter *K* ist mit Wasser, Alkohol oder einer anderen zweckentsprechenden Flüssigkeit bis zu dem Niveau *O* gefüllt. In diesen Behälter stellt man eine poröse Zelle *D*, welche aussen von einem, die Kathode bildenden Metallgeflecht *C* umgeben ist. Im Innern der porösen Zelle steht in der Mitte die Anode *A* (Fig. 109).

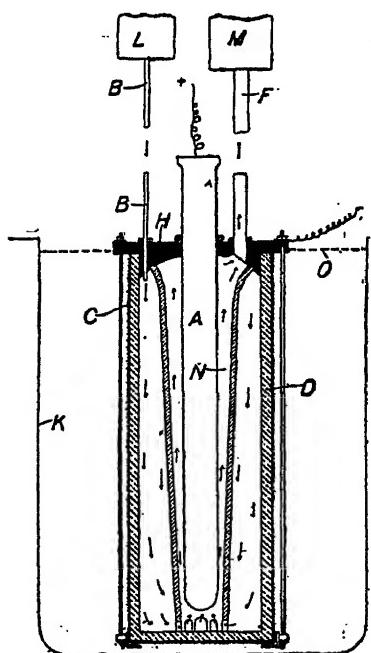


Fig. 109.

Der Elektrolyt, z.B. Chlornatriumlösung, wird unter dem Überdruck des Behälters *L* durch das Rohr *B* in die Zelle eingeführt und fliesst, nach eingetreterner Verarmung samt dem entwickelten Chlor nach *M* ab. Der obere Rand der Zelle wird durch Streichen mit Fornir und Aufsetzen eines undurchlässigen Deckels *H* abgeschlossen. Von diesem Deckel hängt in das Innere der Zelle ein poröser, konischer Körper herein, welcher am Boden mit Ausschnitten versehen ist. Bei dieser Anordnung gelangt das Chlor gar nicht bis zu der äusseren,

zylindrischen Zelle und wird durch den in der Pfeilrichtung zirkulierenden Elektrolyten kontinuierlich abgeführt, wodurch Polarisation verhindert wird.

Gibt man in den äusseren Behälter *K* ein verseifbares Fett oder Öl, so kann direkt Seife im Kathodenraum erzeugt werden.

Man kann den äusseren Behälter auch leer lassen oder in demselben nur ein niederes Niveau halten. In diesem Falle leitet man zur Kathode Dampf oder Wasser behufs Entfernung des Alkalis. Dem Verfahren mit Quecksilberkathode kann die in Rede stehende Anordnung ebenfalls angepasst werden.

36. Nolf.

Patentiert: England, Nr. 4349 vom 12. September 1882;  
Belgien, „ 58919 „ 1. „ 1882;  
„ „ 58919 „ 14. Oktober 1882 (Zusatz);  
Vereinigte Staaten, Nr. 271906.

Der Erfinder bezeichnet als die wichtigsten Kennzeichen seines Verfahrens:

1. Die Möglichkeit, das Natrium in metallischem Zustand zu reduzieren und eine Zersetzung des Lösungswassers durch dasselbe zu verhindern.
2. Die Gewinnung des Chlors in gasförmiger Form, so dass es leicht aufgefangen werden kann.
3. Keine Polarisationswirkung an den Elektroden des Zersetzers.
4. Eine gleichmässige Konzentration der Chloridlösung ohne Unterbrechung des elektrolytischen Vorganges.

Der Apparat ist in den Fig. 110 bis 112 dargestellt und besteht aus folgenden Teilen:

- A ist ein Bottich aus starkem Holz, welcher innen mit einem, dem Chlor widerstehenden Anstrich versehen ist.  
B ist ein vollständig glatter und ebener Boden aus Eisenblech.  
C ist ein Ring aus Eisenblech, welcher den Bottich umspannt und einen vorstehenden Rand von 8 bis 10 cm Breite bildet, auf welchen der Deckel des Apparates aufgeschraubt wird.  
D ist ein ebenfalls aus Blech bestehender, leicht gewölbter Deckel, welcher genau auf den Ring C passt.  
E sind die, gleichmässig auf dem ganzen Umfang des Deckels verteilten Bolzen, welche einen dichten Abschluss vermitteln. Zu diesem Zweck ist noch zwischen Deckel und Ring ein Gummiring eingelegt.  
G ist eine eiserne, senkrechte Welle, welche durch die Mitte des Deckels hindurchgeht.  
H ist eine vierkantige Welle aus hartem Holz, welche fest mit der eisernen Welle, deren Fortsetzung sie bildet, verbunden ist.  
I ist eine Stopfbüchse, in welcher sich die eiserne Welle G leicht drehen soll und welche einen luftdichten Abschluss erlaubt.  
J ist eine gusseiserne Muffe mit Zapfen, welche das untere Ende der hölzernen H umfasst und deren oberer kreuzförmiger Teil L L L L vier hölzerne Arme trägt, von denen später die Rede sein soll.  
K ist ein Lager im Boden des Bottichs.

*M* sind vier Arme aus hartem Holz, welche durch den Bolzen *N* an die vier Arme des Kreuzstückes *L* festgeschraubt sind.

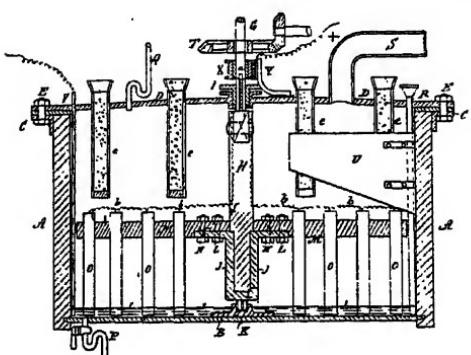


Fig. 110.

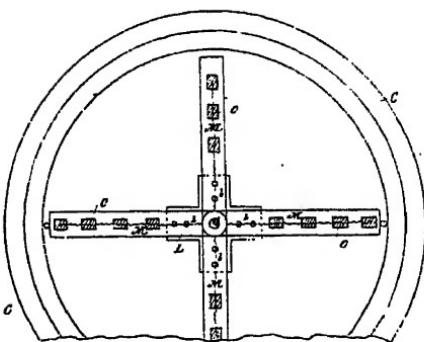


Fig. 111.

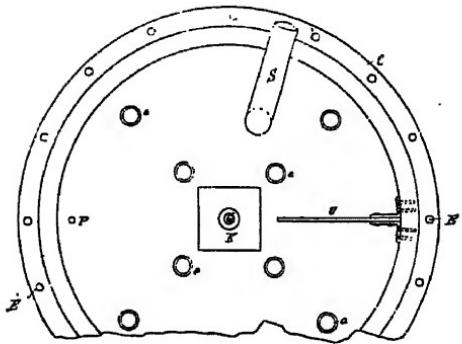


Fig. 112.

*O* sind Stücke aus Gasretortenkohle. Ihre Länge beträgt 30 cm, die Breite 10 cm und die Dicke 3 bis 4 cm. Sie gehen durch die hölzernen Arme ganz durch und ragen oben etwas vor und sind fest eingesetzt. Diese Kohlen bilden den positiven Pol des Zersetzungsbades.

*i i* ist eine Quecksilberschicht von 1 cm Dicke, welche den ganzen Boden des Apparates bedeckt und die negative Elektrode des Bades bildet.

*P* ist ein heberartiges Rohr aus Eisen von 5 mm lichter Weite, welches dazu dient, das Quecksilber zur gewünschten Zeit abfliessen zu lassen und zu diesem Zweck mit einem Hahn versehen ist.

*Q* ist ein kleines Quecksilbermanometer, um den Druck im Apparat ablesen zu können.

*R* ist ein eisernes Rohr von 1 cm Durchmesser, welches durch den Deckel geht, in diesem fest eingesetzt ist und bis 2 mm über den Boden des Apparates reicht. Es ist oben trichterförmig erweitert und dient zur Beschickung des Apparates mit Quicksilber.

*S* ist ein Bleirohr von 3 cm lichter Weite, welches auf dem Deckel befestigt ist und zum Abziehen des Chlors dient.

*T* ist ein Zahnrad, um die senkrechte Welle in langsame und regelmässige Rotation zu versetzen.

*U* ist eine dünne Holzwand, welche an der inneren Wandung des Holzbottichs befestigt ist. Wenn das Rührwerk im unteren Teil des Apparates im Gang ist, werden durch diese Wand kontinuierliche Strömungen im Elektrolyten hervorgerufen, welche ein Festhaften von Gasblasen an den Elektroden verhindern. Der Erfinder nennt daher diese Wand den „Depolarisateur“.

*V* ist ein dünnes Glasrohr, welches durch den Deckel geht und bis unter das Quecksilber ragt. Durch dasselbe wird ein kupferner Draht geführt, welcher das Quecksilber mit dem negativen Pol der Dynamomaschine verbindet.

*X* ist eine Trommel aus Kupfer, welche auf der Welle *G* befestigt, aber durch eine Zwischenlage aus Gummi oder Guttapercha von derselben isoliert ist.

*Y* ist ein Eisenstück, dessen unterer Teil auf dem Deckel des Elektrolyseurs isoliert befestigt ist, während der obere Teil eine flache Bürste aus versilbertem Kupferdraht trägt, welche auf der Trommel *X* gleitet. Die Bürste ist durch eine Kupferleitung mit dem positiven Pol der Dynamomaschine verbunden.

*a* ist eine schmale Nut in der eisernen Welle, welche von der Stelle, wo die Trommel *X* aufgesetzt ist, nach unten geht.

*b* ist ein gut isolierter Platindraht, welcher in diese Nut eingelegt ist und den Strom von der Trommel *X* zu dem oberen Ende der Retortenkohlen *O* zuführt. Mit diesen ist er durch Klemmen von beliebiger Art verbunden. Sobald die Kontakte festsitzen, wird der ganze Anodenkopf (Draht, Klemme u. s. w.) mit einem, gegen Chlor widerstandsfähigen Überzug versehen. Es ist besonders darauf zu achten, dass der Platindraht durchwegs isoliert von dem gusseisernen Kreuz *LL* erhalten wird.

*e* sind Hartgummirohre von 8 cm lichter Weite, welche durch den Deckel gehen und an diesem befestigt sind. Die Rohre haben einen massiven Boden und sind in einer Höhe von 10 cm vom Boden an ihrem Umfang mit einer grossen Anzahl kleiner Löcher versehen. Das obere Ende der Rohre ist trichterförmig erweitert. Diese „Speiserohre“ sind stets mit Chlornatrium gefüllt und bezwecken eine gleichmässige Nachsättigung des Elektrolyten.

Sobald der Apparat zusammengestellt ist und der Deckel fest aufsitzt, lässt man durch einen Gummischlauch eine kalt gesättigte Chlornatriumlösung in den Apparat einfließen, bis dieselbe etwa 20 cm hoch steht. Man sperrt dann die Speiseleitung ab und schaltet den Strom ein, während man gleichzeitig die Welle in langsame Rotation versetzt. Das durch die Elektrolyse frei werdende Natrium bildet mit dem Quecksilber ein Amalgam und ist dadurch vor der Reaktion des Lösungswassers geschützt. Das Chlorgas entweicht durch das Rohr *S* im Deckel. Da das Amalgam flüssig bleibt, so kann man es durch das Heberrohr *P* entfernen, nachdem man dem Apparat eine entsprechende Neigung gegen das Abflussrohr gegeben hat. Der Apparat wird hierauf wieder wagerecht gestellt und eine neue Menge Quecksilber zufließen gelassen. Die ganze Anordnung ist so getroffen, dass ein einziger Mann diese beiden Operationen besorgen kann, ohne dass es nötig wäre, die Dynamomaschine abzustellen.

Das Amalgam kann in beliebiger Weise verwendet werden. Entweder destilliert man nur einen Teil des Quecksilbers ab und erhält auf diese Weise ein reicheres Amalgam, wie es besonders zur Behandlung von Gold- und Silbererzen geeignet ist, oder man destilliert das ganze Quecksilber ab und erhält metallisches Natrium, welches zur Darstellung gewisser Erdalkalimetalle dienen kann. Oder man behandelt das Amalgam einige Zeit mit heissem Wasser und erhält auf diese Weise chemisch reines Ätnatron und Wasserstoff. Das durch *S* abgezogene Chlorgas wird entweder in Kammern auf Chlorkalk oder durch Auffangen in Sodalösung zu Hypochlorit oder endlich zu Chlorwasser oder direkt zu Bleichreservoiren für Papier, Baumwolle, Leinen u. s. w. geleitet oder auch zur Extraktion goldhaltiger Erze benutzt. Ebenso kann man das Chlorgas zur Chlorierung silberhaltiger Erze verwenden.

Als wichtigste Kennzeichen seiner Erfindung erklärt der Patentnehmer die folgenden:

1. Die Eigenschaft der Quecksilberkathode, sich sehr rasch mit frisch dargestelltem Natrium zu verbinden.
2. Die Eigenschaft des metallischen Natriums, so lange als solches in dem Amalgam zu verbleiben, so lange das Quecksilber unter Strom steht.
3. Die Eigenschaft des Chlors, auf die Anoden aus Retortenkohle nicht einzuwirken.

4. Die Eigenschaft des „Depolarisateurs“, durch kontinuierliche Strömungen im Elektrolyten die Polarisation an den Elektroden zu verhindern.

5. Die Eigenschaft der Speiserohre, eine automatische und kontinuierliche Sättigung der Chlornatriumlösung zu bewirken.

6. Die gasförmige Erzeugung von Chlorgas, welches daher leicht und kontinuierlich entfernt werden kann.

7. Die leichte Möglichkeit, dem Amalgam das Natrium zu entziehen.

8. Die Möglichkeit der Herstellung zahlreicher Produkte, die vom Chlor oder Natrium abstammen.

9. Die gleichzeitige Anwendung einer Quecksilberkathode und einer Kohlenanode, unabhängig von der Form und Grösse des anzuwendenden Apparates.

Das aus dem Apparat ausfliessende Natriumamalgam gelangt in einen zweiten, ganz ähnlichen Apparat, welchem nur die Hartgummirohre für die Nachsättigung fehlen. Das flüssige Natriumamalgam bedeckt gleichmässig den Boden dieses zweiten Apparates, welcher mit kaltem, reinem Wasser gefüllt ist. Durch die Retortenkohlen wird dann in Verbindung mit dem Amalgam und der Natronlauge ein Element gebildet. Der Wasserstoff strömt nach den Kohlen und entweicht nach dem oberen Teil des Apparates, während der Sauerstoff von der Wasserzersetzung sich mit dem Natrium zu Ätnatron verbindet. Man kann auch die bei der Bildung des Ätnatrons erzeugte Strommenge anderweitig verwenden. Für diesen Zweck ist nur eine kontinuierliche Speisung mit Wasser und Natriumamalgam erforderlich, um eine rasche Umwandlung des Natriums in Ätnatron zu bewirken.

### 37. Reed.

Patentiert: Vereinigte Staaten, Nr. 699414 und 699415 vom  
6. Mai 1902.

Die in diesen Patenten beanspruchten Verbesserungen betreffen einerseits die Form der Elektrolyseure, anderseits die Hintereinanderschaltung derselben. Das Quecksilber wirkt zuerst als Kathode in der Zersetzungszelle und dann als Anode in der Oxydationszelle. Um zu verhindern, dass das Natrium sich oxydiert, sind die Zellen hintereinander geschaltet, und zwar sind mehr Zersetzungszellen als Oxydationszellen vorhanden. Infolgedessen ist ein Überschuss an Natrium vorhanden, durch welchen verhindert

wird, dass eine Oxydation des Quecksilbers in den Amalgamwäsichern eintritt.

Fig. 113 bezieht sich nur auf die Gruppierung der Elektrolyseure 19 mit den Amalgamzersetzern, um die von Castner

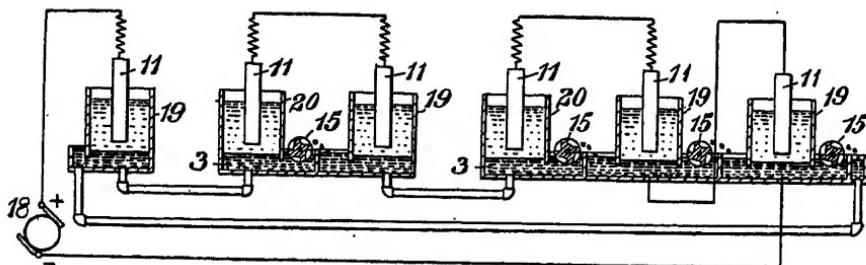


Fig. 113.

hervorgehobenen Nachteile zu vermeiden. Zu bemerken sind noch die Mühlenräder, die das Quecksilber heben und zugleich die elektrische Verbindung unterbrechen.

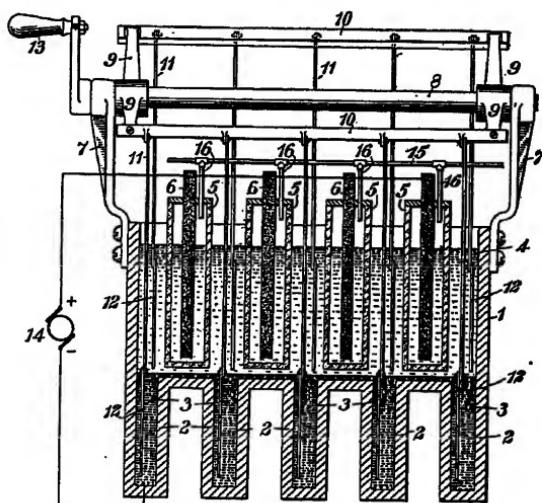


Fig. 114.

Fig. 114 zeigt einen anderen Elektrolyseur. Der Boden ist mit kastenartigen Vertiefungen, die mit  $Hg$  gefüllt sind, versehen. Mit 6 sind die in porösen Kästen eingeschlossenen Anoden bezeichnet. An ihnen und zwischen ihnen vorbei werden mit  $Hg$  amalgamierte Metallplatten 12 durch die Hebe- und Senkvorrichtung 7 bis 11 bewegt, die also bald in das  $Hg$  der Bodenkästen eintauchen, bald in den Elektrolyten emporgezogen werden. Sie bedecken sich

dabei mit stets erneuten *Hg*-Mengen und geben das Amalgam stets an das unten befindliche *Hg* ab, von wo es durch die im vorigen Patent beschriebene Schöpfvorrichtung weiter befördert, bezw. in Zirkulation versetzt wird.

### 38. Rhodin.

Patentiert: Deutschland, Nr. 102774 vom 8. November 1896;  
„ „ 108127 „ 25. Juli 1898 (Wright);  
England, Nr. 21509 vom 29. September 1896;  
„ „ 14822 „ 20. Juli 1901;  
„ „ 15575 „ 1. August 1901 (Boult);  
Frankreich, Nr. 212489 vom 17. Dezember 1896;  
„ „ 289489 „ 1. Juni 1899;  
Belgien, Nr. 130817 vom 23. September 1897;  
„ „ 142974 „ 1. Juni 1899;  
Vereinigte Staaten, Nr. 680440 vom 13. August 1901.

Zu dem D. R.-P. Rhodins, Nr. 102774, wäre nachfolgendes zu bemerken<sup>1)</sup>:

In der früher beschriebenen Form von Kellner ist der rotierende Apparat nicht zu technischer Anwendung gelangt, wohl aber in der von Rhodin patentierten Ausführungsform (D. R.-P. Nr. 102774), welche sich von der Kellnerschen Grundform nur durch geringfügige konstruktive Änderungen unterscheidet, wie aus nachstehender Beschreibung zu ersehen ist:

Der Apparat ist in Fig. 115 im Längsschnitt dargestellt, Fig. 116 zeigt die Draufsicht auf den Boden des inneren Gefäßes und Fig. 117 die Draufsicht auf den Boden des äusseren Gefäßes.

Der Apparat besteht aus einem, aus geeignetem Material hergestellten zylindrischen oder anders geformten, oben offenen Gefäß *a* mit flachem Boden. Der letztere ist, wie in Fig. 117 gezeigt, mit radialen Rippen oder Erhöhungen *v* ausgestattet. Im Innern des Gefäßes *a* ist konzentrisch dazu ein zweites, aus ähnlichem Material hergestelltes Gefäß *b* angeordnet, dessen Boden, wie aus Fig. 116 in Draufsicht ersichtlich, durch eine Reihe hohler Erhöhungen *F* oder Rohre von geeignetem Querschnitt durchbrochen ist. Nach oben wird dieses Gefäß durch einen Deckel geschlossen, welcher, wie in Fig. 115 gezeigt, mit dem Gefäß aus einem Ganzen hergestellt sein oder aus einem getrennten, an dem Gefäß befestigten Teil bestehen kann. Durch Öffnungen dieses Deckels

1) Siehe „Zeitschr. f. Elektrochemie“, Bd. 7, S. 928.

werden, dicht an diese anschliessend, eine Reihe von Kohlenstangen oder auch Anoden aus anderem Material *A* eingeführt, welche sich in die vorerwähnten hohlen Erhöhungen *F* erstrecken, ohne dass sie jedoch mit der Quecksilberschicht in Berührung kommen, welche bei zusammengesetztem Apparat die nach abwärts gerichteten Öffnungen der hohlen Erhöhungen verschliesst.

Fig. 115.

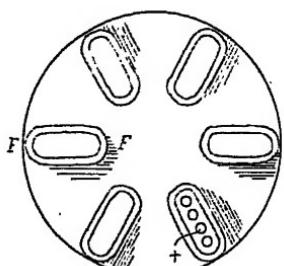
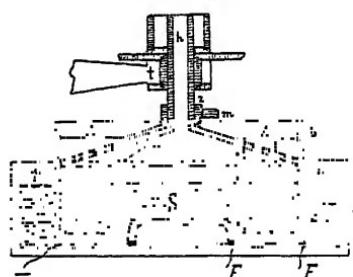


Fig. 116.

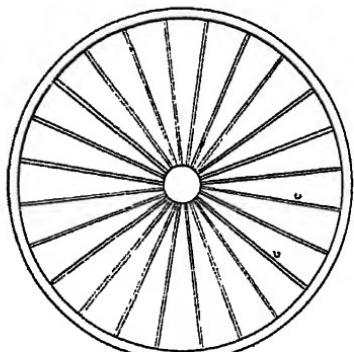


Fig. 117.

mit der Lösung des Elektrolyten angefüllt ist, welcher die Schicht *S* bildet.

Weiter ist das zweite Gefäss *b* mit einer Vorrichtung ausgestattet, vermittelst deren es in langsame Umdrehung versetzt werden kann, z. B. mit einer auf der Röhre *h* befestigten Scheibe, deren Nabe in dem vom Arm *t* getragenen Lager läuft. Der Arm *t*

Diese Kohlen, bzw. Anoden werden untereinander in metallischen Kontakt gesetzt, z. B. durch Eingessen einer Schicht Blei in einen durch den Deckel gebildeten ringförmigen Zwischenraum, in welchen sich die oberen Enden der Kohlen, bzw. Anoden erstrecken. Die so miteinander leitend verbundenen Anoden werden mit einem Metallring *r* in metallische Berührung gebracht, welcher eine die Verlängerung des Gefässdeckels *b* bildende Röhre *h* umgibt. Der Metallring *r* wird mittels einer Metallbürste *m* mit dem positiven Pol einer elektrischen Stromquelle in Kontakt gesetzt. Die Quecksilberschicht, in welche die vorerwähnten hohlen Erhöhungen, bzw. Rohre *F* eintauchen, bildet das Abschlussmittel für den Innenraum des Gefässes *b* gegen das äussere Gefäss *a*. Über der Quecksilberschicht ist im Gefäss *a* eine Schicht Wasser *p* aufgefüllt, während das Innere des zweiten Gefässes *b*

verhindert gleichzeitig, dass das zweite Gefäss *b* den Boden des ersten Gefässes *a* berührt. Die Röhre *h* kann vermittelst einer Absperrflüssigkeit oder einer sonstigen Verbindungsvorrichtung mit einem System von Gasleitungsröhren verbunden werden. Besteht das erste Gefäss *a* aus Eisen, dem für den vorliegenden Zweck geeigneten Material, so wird die Quecksilberschicht durch die Verbindung des Gefässes *a* mit dem negativen Pol der vorerwähnten Elektrizitätsquelle in die Kathode verwandelt.

Während des Betriebes wird das zweite Gefäss *b* in langsame Umdrehung versetzt — im Gegensatz zu der hin- und hergehenden Bewegung bei Kellners Apparat.

Dabei wirken, wie schon erwähnt, die Erhöhungen *F* nebenher auf die Quecksilberschicht durcheinanderhürend ein, welche jedoch durch die Rippen, bezw. Erhöhungen des äusseren Behälterbodens selbst an der Umdrehung verhindert wird. Das am Boden der Erhöhungen gebildete Amalgam wird dann mit der Hauptmenge des Quecksilbers durch die über die Quecksilberoberfläche gleitenden Erhöhungen und durch die zwischen dem Quecksilber und dem Amalgam stattfindende Diffusionswirkung gemischt. Das Amalgam wird so in innige Berühring und Einwirkung mit dem darüber befindlichen Wasser *p* gebracht und dadurch eine grössere oder geringere Depolarisation hervorgerufen. Dadurch wird weiter aber auch das Quecksilber befähigt, mehr vom Kathion aufzunehmen u. s. w. im kontinuierlichen Kreislauf. Das im Innern des Gefässes *b* ausgeschiedene Chlor wird durch das Rohr *h* seiner Verwendung zugeführt. Der Apparat soll bei nahezu 100 Grad betrieben werden.

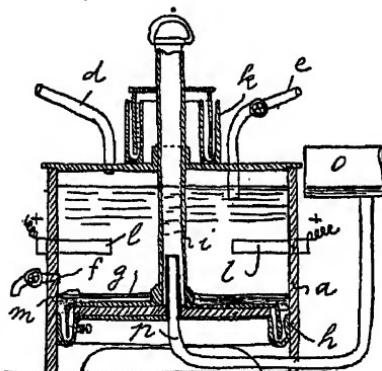


Fig. 118.

Zu dem englischen Patent Rhodins, Nr. 14822 vom Jahre 1901 wäre nachstehendes zu bemerken:

Rhodin versieht den Boden dieses neuen Apparates (siehe Fig. 118) am Rande mit einer Vertiefung, in welche der Rand einer Glocke, die am beweglichen Rohr *i* befestigt ist, eintaucht. Über und unter der Glocke befindet sich *Hg*, welches als Kathode dient. *ll* sind die Anoden zur Zersetzung der in dem Elektrolyseur

befindlichen Kochsalzlösung. Aus *o* wird Wasser durch *i* unter die Glocke gedrückt, während letztere etwas gehoben wird. Dabei wird es mit dem in Bewegung geratenden *Hg* durcheinander gerührt. Beim Senken der Glocke wird die Natronlauge nach *o* zurückgedrückt.

Rhodin hat sich übrigens auch einen, auf ähnlichen Prinzipien beruhenden Apparat unter D.R.-P. Nr. 117971 vom 2. Juni 1899 schützen lassen, welcher die Elektrolyse von Alkalisulfaten bei Gegenwart von Kupferverbindungen zum Ziele hat. Die analogen Auslandspatente sind das englische Patent, Nr. 11422 vom Jahre 1899, das Vereinigte Staaten-Patent Nr. 646213 und eine ganze Reihe sonstiger Patente (Italien, Russland, Spanien, Griechenland, Schweiz, Finnland, Mexiko, Indien, Cap der guten Hoffnung, Neu-Süd-Wales,

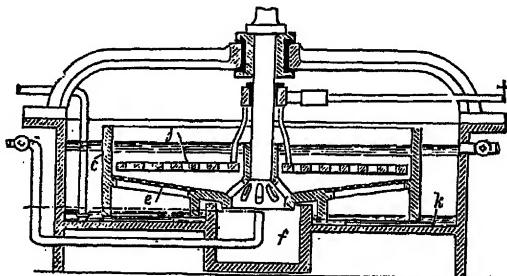


Fig. 119.

Neu-Seeland, Queensland, Südaustralien, Westaustralien, Viktoria und Tasmanien.

Im nachstehenden sei ein kurzer Auszug aus dem D.R.-P. Nr. 117971 gegeben. Der elektrolytische Zersetzungssapparat (siehe Fig. 119) mit rotierendem Behälter ist dadurch gekennzeichnet, dass das innere Gefäß *c*, welches mit dem unteren Rand in die Quecksilberkathode taucht, durch eine poröse Wand *e* in zwei übereinander liegende Räume geteilt wird. Unter der Mitte des oberen Raumes, welcher eine lösliche Anode (z. B. die Kupferanode *j*) aufnimmt, liegt in dem äusseren Behälter ein Vorratsraum *f*, welcher mit dem Anodenraum in Verbindung steht und die Verunreinigungen aus der Anode aufzunehmen hat. Die Scheidewand läuft zu diesem Zweck gegen diesen Behälter schräg hin.

### 39. Richardson.

Patentiert: England, Nr. 22613 vom 22. November 1894.

Bei diesem Verfahren fliesst das entstehende Amalgam nach einem zweiten Behälter, welcher die Zersetzungslösigkeit enthält

und in welchem der nascierende Wasserstoff durch Verbindung des als Anode wirkenden Amalgams mit einer Kathode aus Kupferoxyd zur Reduktion des letzteren verwendet und dadurch die Polarisation vermieden wird. Das Quecksilber kehrt in den Prozess zurück.

40. Roepper.

Patentiert: England, Nr. 14889 vom 20. August 1900.

Die Herstellung des Amalgams erfolgt nach einer der bekannten, üblichen Methoden. Die von dem Erfinder vorgeschlagene Verbesserung bezieht sich auf eine Erleichterung der Amalgamzersetzung durch Anwendung eines Magneten. Die beistehenden Fig. 120 u. 121 stellen einen solchen, zur Zersetzung von nach einem beliebigen Verfahren dargestellten Amalgam dar. In den Figuren ist ein Zersetzungsgefäß und ein Amalgamwäscher enthalten. Das Gefäß 1 ist durch eine Scheidewand 2, welche bei 3 in den Boden des Behälters hineinragt, in zwei Räume geteilt. Man füllt die Zelle mit Quecksilber bis zum Niveau 12. Das Quecksilber kann durch den Spalt 4 unter der Scheidewand hindurchfließen. In die Zersetzungszelle wird der Elektrolyt, in den Amalgamwäscher Wasser eingefüllt. Das während der Elektrolyse entstehende Chlorgas entweicht durch das Rohr 11. Durch eine passende Bewegungs vorrichtung, z. B. ein Schaufelrad 9 wird das Quecksilber von einer Kammer in die andere befördert. Der obere Rand des Amalgamwäschers trägt den eisernen Schuh 7, welcher mit dem negativen Pol eines Elektromagneten 8 verbunden ist. Die eisernen Stege 6 dienen dazu, dem Amalgam einen zickzackförmigen Weg vorzuschreiben. Nach der Zerlegung des Amalgams kehrt das Quecksilber durch den Schlitz 4 zu der Zersetzungszelle zurück.

Fig. 120.

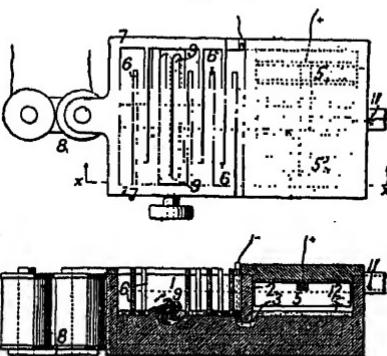


Fig. 121.



41. de Romani.

Patentiert: Frankreich, Nr. 334332 vom 25. Juni 1903.

Dieser elektrolytische Apparat, von ziemlich eigentümlicher Konstruktion, ist aus mit Glas belegtem Holz mit einem Silber-

streifen als Leiter gebaut und zeichnet sich durch automatische Ventile aus, welche dazu dienen, das amalgamierte Quecksilber abfliessen zu lassen und die leichteren Flüssigkeiten zurückzuhalten.

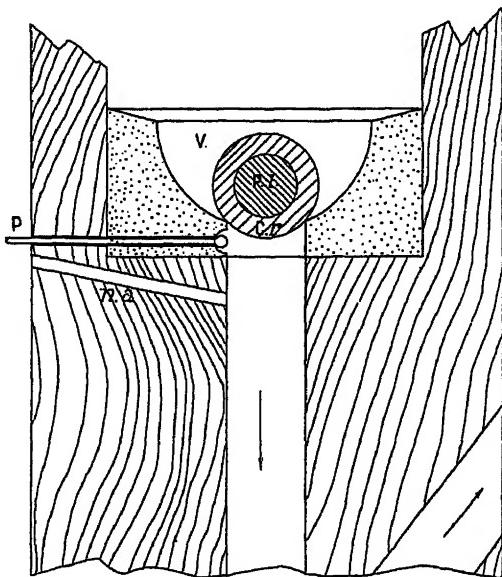


Fig. 122.

In beistehender Fig. 122 ist *V* ein Glasbecken, in welchem die Flüssigkeiten sich sammeln; die als Ventil dienende Kugel hat eine Seele aus sehr schwerem Metall, während der äussere Teil aus Glas ist.

#### 42. Rosenbaum<sup>1)</sup>.

Patentiert: England, Nr. 17288 vom Jahre 1895;

Vereinigte Staaten, Nr. 546348 vom 17. September 1895.

In den nachstehenden Fig. 123 bis 126 bildet *A* einen ringförmigen Trog, dessen äussere Wand mit *a*, innere Wand mit *a*<sup>1</sup>, Boden mit *a*<sup>2</sup> bezeichnet sind. Der Trog ruht auf den Endplatten der von der Muffe *a*<sup>4</sup> ausgehenden Speichen *a*<sup>3</sup>, so dass er mit Hilfe des auf der gleichen Welle *a*<sup>5</sup> angeordneten Getriebes *a*<sup>6</sup>, *a*<sup>7</sup> gedreht werden kann; er ist von den Speichen durch Platten aus nichtleitendem Material isoliert.

*B* bildet eine ringförmige, mit einem Spielraum in den Trog *A* eingesetzte, unten offene Haube, welche während der

1) Siehe „Zeitschr. f. Elektrochemie“, Bd. 2, S. 430.

Drehung des Troges stillsteht; ihre äussere Seitenwand ist mit  $b_1$ , die innere mit  $b_1'$ , der gewölbte Deckel mit  $b_2$  bezeichnet. Durch die Stäbe  $b^3$  wird dieser Teil des Apparates gehalten. Vertikale Wände  $b^4$  teilen die ringförmige Glocke in mehrere Abteilungen, die abwechselnd in Grösse voneinander verschieden sind.

In den kleineren, als „Chlorkammern“ bezeichneten Räumen ist eine Reihe von Kohlenanoden  $b^5$  angeordnet, in den grösseren, sogen. Hydratkammern sind zwei Reihen von Elektroden angebracht; die untere, dicht über dem Quecksilber befindliche bildet die Anode  $b^6$ , die obere Kathode  $b^7$ . Chlorableitungsrohre  $b^8$ , Flüssigkeits-

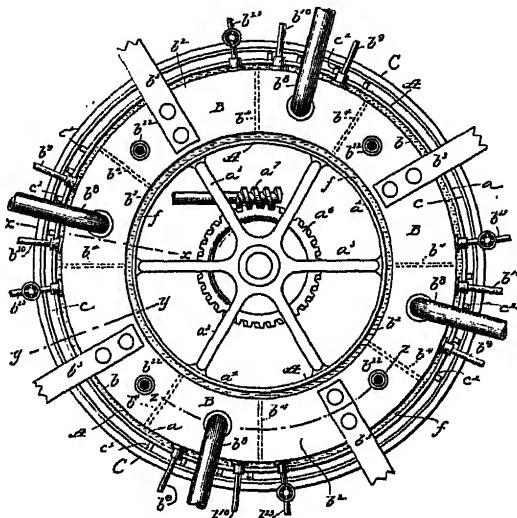


Fig. 123.

zuführungsrohre  $b^9$  und -Ableitungsrohre  $b^{10}$  gehören zur weiteren Ausrüstung der Chlorkammern. Flüssigkeitszuflussrohre  $b^{12}$ , -Ableitungen  $b^{13}$  gehören zu den Hydratkammern.

Ein ringförmiger Rahmen  $C$  hält die ebenfalls ringförmige Leitung  $c$ , von welcher aus Federkontakte  $c^1$  Verbindung mit dem Boden des Troges  $A$  und Drähte  $c^2$  Verbindung mit einer Stromquelle  $G$  herstellen. Eine Drahtleitung  $c^3$  führt den Anoden  $b^5$  Strom zu. Von einer anderen Stromquelle  $G^1$  hat man durch Drähte  $c^4$  Verbindung mit den Anoden  $b^6$  und durch Drähte  $c^5$  Verbindung mit den Kathoden  $b^7$  geschaffen.

Im Boden des Troges  $A$  befindet sich eine so hohe Quecksilberschicht  $e$ , dass durch diese die verschiedenen Abteilungen von  $B$  geschlossen werden.

Die Chlorkammern werden mit Salzlösungen, die Hydratkammern mit Wasser versorgt. Zur Regelung des Standes der verschiedenen Flüssigkeitsschichten in den Apparaten, hält man in den ringförmigen Räumen zwischen *A* und *B* über dem Quecksilber eine Schicht *f* aus schwerem Öl.

Die Drehung des Troges während des Betriebes findet so langsam statt, dass das Quecksilber in den Chlorkammern etwa 0,2 Prozent Natrium aufnimmt, das dann in den Hydraträumen,

Fig. 124.

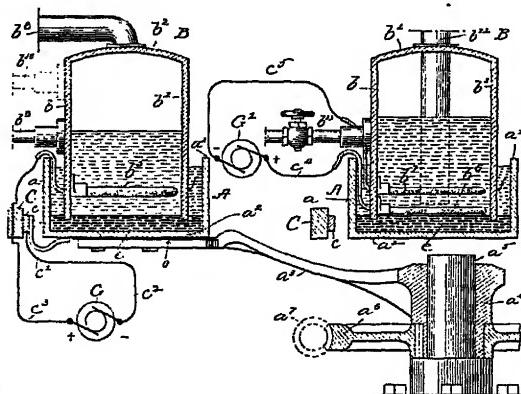


Fig. 125.

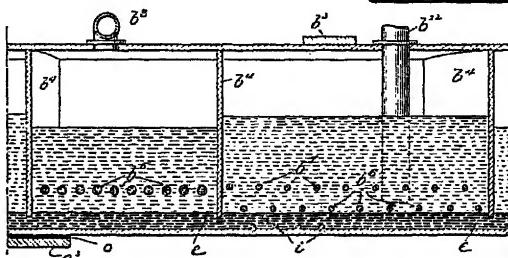
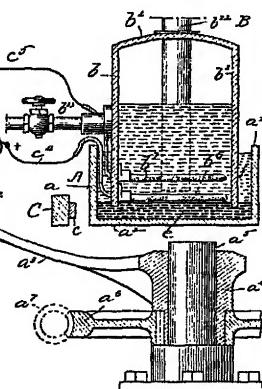


Fig. 126.

durch den in unmittelbarer Nähe der Amalgamoberfläche an den Anoden *b*<sup>6</sup> entwickelten Sauerstoff oxydirt werden soll. Um diese Oxydation zu einer möglichst vollständigen zu machen, sind die Hydratkammern länger als die Chlorkammern gebaut.

#### 43. Sinding-Larsen

(Norwegisches Patent, Nr. 2925 vom Jahre 1892).

Patentiert: Deutschland, Nr. 78906 vom 16. Dezember 1893;

” ” 83539 ” 28. September 1894;

” ” 89254 ” 21. Januar 1896;

” ” 90964 ” 7. Mai 1896;

England, Nr. 14910 vom 3. August 1893;

” ” 13499 „ 12. Juli 1894;

Frankreich, Nr. 231954 vom 3. August 1893;

” ” 239152 „ 9. Juni 1894;

Belgien, Nr. 105814 vom 3. August 1893;

” ” 110592 „ 9. Juni 1894;

Vereinigte Staaten, Nr. 525555 vom 4. September 1894;

” ” 546353 „ 17. „ 1895.

Die Grundlage der Anordnung von Sinding-Larsen<sup>1)</sup> besteht in nachstehendem (Fig. 127 bis 129):

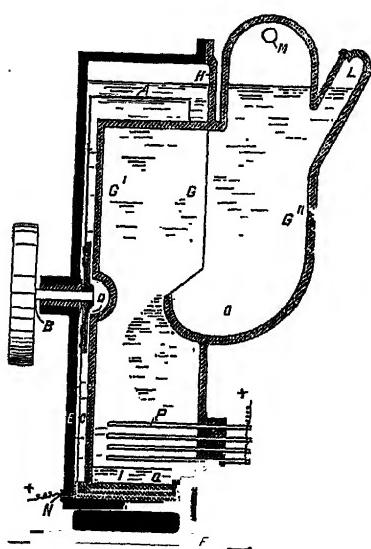


Fig. 127.

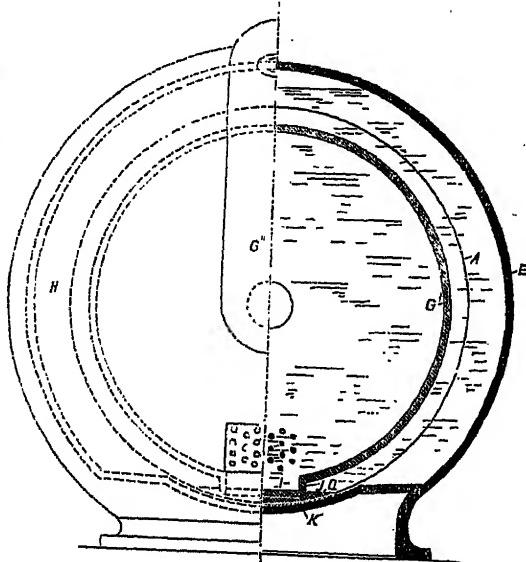


Fig. 128.

Während der Elektrolyse lässt man durch das als Kathode dienende Quecksilber einen oberflächlich amalgamierten Metallkörper hindurchgehen, der sich mit dem grössten Teil seiner Oberfläche stets in Berührung mit der das gebildete Amalgam zu zersetzen den Flüssigkeit (Reaktionsflüssigkeit, z. B. Wasser) befindet, so dass das während des Durchganges durch das Quecksilber an dem amalgamierten Metallkörper sich anhängende Amalgam darauf in dünner Schicht der Reaktionsflüssigkeit dargeboten wird. Der Metallkörper hat die Gestalt einer innerhalb eines mit der Reaktionsflüssigkeit gefüllten Gehäuses E um eine wagerechte Welle B

1) Siehe „Jahrbuch der Elektrochemie“, Bd. 1, S. 219 und 220.

rotierenden Blechtrommel *A*, in deren Inneres ein für die Aufnahme des Elektrolyten bestimmtes Gefäß *G* eingebaut ist. Durch eine am unteren Teil des letzteren Gefäßes vorgesehene Öffnung *I*, deren nach unten gekehrter Rand *J* in das am Boden des äusseren Gehäuses in einem Becken *K* befindliche Quecksilber *Q* hineintaucht, wird die Überführung des Kathions in die Reaktionsflüssigkeit vermittelst des Quecksilbers und der durch dieses hindurchstreichenden Trommelwandung ermöglicht.

Patentansprüche:

1. Verfahren, das als Kathode in einem elektrolytischen Spaltungsapparat wirkende und dadurch in ein Amalgam übergeführte Quecksilber in dünner Schicht der Wirkung der Reaktionsflüssigkeit auszusetzen, darin bestehend, dass man während der Elektrolyse einen oberflächlich amalgamierten Metallkörper durch

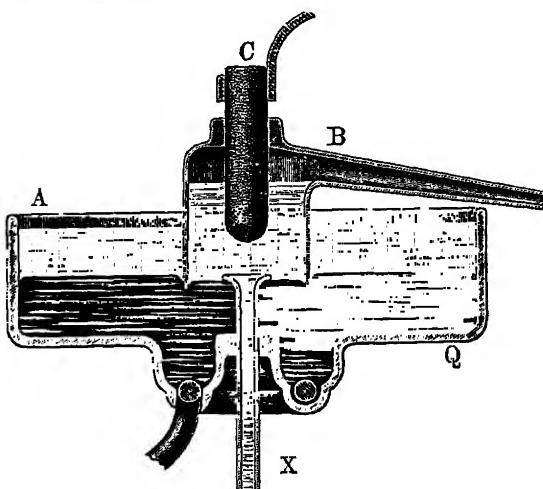


Fig. 129.

die Quecksilberkathode hindurchgehen lässt, welcher Metallkörper sich mit dem grössten Teil seiner Oberfläche stets in Berührung mit der

Reaktionsflüssigkeit befindet, so dass das während des Durchgangs durch die Kathode an den amalgamierten Körper sich anhängende Amalgam darauf durch die Reaktionsflüssigkeit geführt wird.

2. Eine zur Ausführung des im Anspruch 1 angegebenen Verfahrens geeignete Vorrichtung, im wesentlichen bestehend aus einer um eine wagerechte Welle rotierenden Blechtrommel (*A*), die derart in einem dieselbe einschliessenden, die Reaktionsflüssigkeit enthaltenden Gehäuse (*E*) gelagert ist, dass sie durch die in einem Becken im Gehäuse angeordnete Quecksilberkathode sich hindurchbewegt, während die Salzlösung in einem Gefäß (*G*) enthalten ist, das in das Innere der Trommel hineinragt und mit einer nach unten gekehrten Öffnung versehen ist, deren Rand (*J*) in das

Quecksilber hineintaucht und oberhalb welcher Öffnung die Anode angeordnet ist.

Nach dem U. S.-P. Nr. 525555<sup>1)</sup> wird der eigentliche Elektrolysenraum durch den ringförmigen Behälter  $C^2$  gebildet. Am

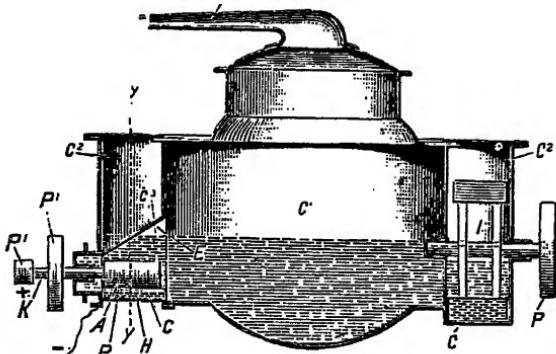


Fig. 130.

Boden desselben wird das als Kathode dienende Quecksilber  $C$  durch das Schaufelrad  $I$  in kreisender Bewegung gehalten, so dass es auch unter nicht ganz bis auf den Boden reichenden Wänden  $E E$  der als Anodenraum dienenden Nische  $C^2$  und somit unter der Anode hindurchfliesst. Die Anode  $A$  ist drehbar angeordnet, um ein Anhaften von Chlor und dergleichen möglichst auszuschliessen. Um das Quecksilber an die Elektrizitätsleitung anzuschliessen, ist unter der Anode in den Boden des sonst aus nichtleitendem Material konstruierten Gefässes eine Metallplatte  $H$  eingelassen. Der Innenraum  $C^1$  und die Nische  $C^3$  sind mit Salzlösung gefüllt, der ringförmige Raum  $C^2$  enthält Wasser. Damit nun bei der drehenden Bewegung der Anode keine Salzlösung unter den Wänden  $E E$  hindurch in den Raum  $C^2$  überreten kann, sind die unteren

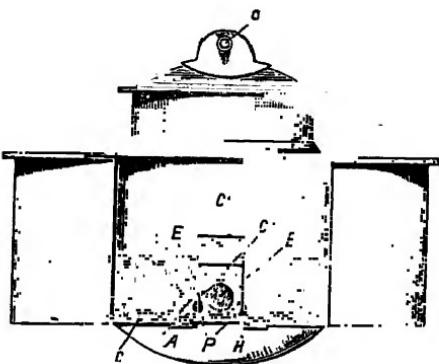


Fig. 131.

1) Siehe „Jahrbuch der Elektrochemie“, Bd. 1, S. 217 und 218.

Ränder dieser Wände mit einem Metall  $p$  belegt, an welchem Quecksilber anhaftet.

Das Rad  $I$  und die Anode erhalten während der Elektrolyse durch die Riemscheiben  $P$  und  $P'$  ihren Antrieb. Auf der Welle  $K$  ist auch eine kleinere Scheibe  $p'$  befestigt, auf welcher eine mit der Stromleitung verbundene Bürste schleift und so die Verbindung mit der Anode herstellt. Das Rohr  $a$  leitet das Chlor ab.

Der durch Anspruch 2 des Hauptpatentes Nr. 78906 gekennzeichnete Apparat ist im D. R.-P. Nr. 83539 dahin abgeändert<sup>1)</sup>, dass das innere Gehäuse  $G$  zur Aufnahme der Reaktionsflüssigkeit und der amalgamierten Blechtrommel  $A$  dient, während die Anode  $P$  in der Form eines die Quecksilberkathode  $Q$  aufnehmenden Beckens am Boden des äusseren Behälters  $E$  derart angeordnet ist, dass das Quecksilber durch eine Öffnung im Boden des inneren Behälters  $G$  bis an die Blechtrommel  $A$  reicht. Der Elektrolyt wird

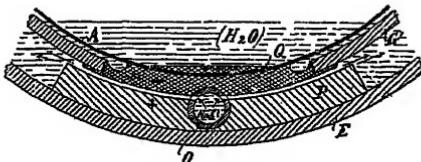


Fig. 132.

unter dem Quecksilber durch ein mit Schlitten versehenes Rohr  $O$  mit einem solchen Druck eingepresst, dass eine Berührung der Anoden- mit der Kathodenfläche verhindert wird. Das gebildete Amalgam steigt an die rotierende Blechtrommel hinauf und wird von dieser mit der Reaktionsflüssigkeit vermischt.

Die Konstruktion des D. R.-P. Nr. 89254 ist etwas verschieden<sup>2).</sup>

Der das gebildete Amalgam durch die Reaktionsflüssigkeit befördernde und während der Elektrolyse mit dem grössten Teil seiner Oberfläche, sich mit genannter Flüssigkeit stets in Berührung befindende Metallkörper befindet sich in einem seitlich zum elektrischen Feld angeordneten Raum  $H$ , der mit dem Elektrolytierbehälter  $C$  durch einen Kanal  $W$  in Verbindung steht. Der als Trommel  $I$  ausgebildete Metallkörper besteht zweckmässig aus spiralförmig gebogenen Blechen, welche das Quecksilber allmählich.

1) Siehe „Jahrbuch der Elektrochemie“, Bd. 2, S. 230.

2) Ebenda Bd. 3, S. 274.

heben und an eine mit dem Elektrolystsierbehälter *C* in Verbindung stehende Rinne *L* wieder abgeben. Die Reaktionsflüssigkeit (z. B. Wasser) wird durch die hohle Welle *J* der genannten Trommel eingeführt und tritt aus mit letzterer verbundenen perforierten Zweigrohren *N* in das Trommellinnere aus, so dass die neue ungebrauchte Flüssigkeit von innen nach aussen der Trommel bewegt wird.

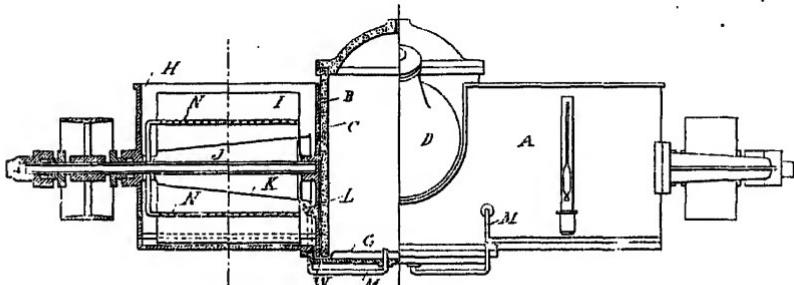


Fig. 133.

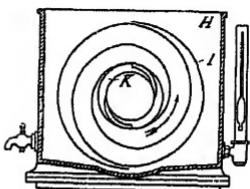


Fig. 134.

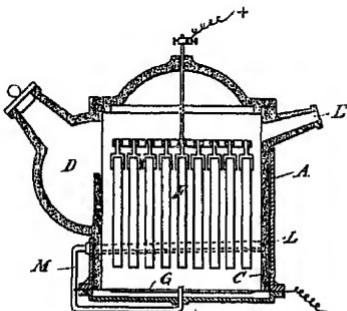


Fig. 135.

Das D. R.-P. Nr. 90964 betrifft einen Amalgamwäscher.

Das Alkaliamalgam, z. B. elektrolytisch gewonnenes, wird in Berührung mit einem Strom Reaktionsflüssigkeit (Wasser) kontinuierlich durch eine Zentrifuge geführt. Die Zentrifuge, die mittels flügelförmiger Arme auf der Welle angeordnet ist, ragt mit ihrem unteren, konisch gestalteten und unten offenen Teil in den entsprechend geformten Mittelteil eines feststehenden Behälters, so dass die Zentrifuge auf die in letzteren einströmende Amalgammasse saugend wirkt. Der Mittelteil ist zweckmäßig mit einem die Welle umgebenden, in der Trommel emporragenden Rohr versehen. Der Bodenkonus schliesst sich nicht an die Seitenwand der Trommel an, sondern endet in einen ringförmigen Flantsch

der von einer entsprechend geformten Erweiterung der Trommelwand umgebend wird, so dass zwischen dem Flantsch und der Erweiterung ein heberförmiger Abfluss für das ausgewaschene Quecksilber gebildet wird. Der Abfluss der gebildeten Lauge wird durch ein innerhalb der Trommel angeordnetes Rohr bewerkstelligt.

#### 44. Solvay.

Patentiert: Deutschland, Nr. 100560 vom 19. März 1898;  
" " 104900 " 19. " 1898;  
England, Nr. 7470 vom 28. März 1898;  
" " 7471 " 28. " 1898;  
Belgien, Nr. 134176 vom 5. März 1898;  
" " 134177 " 5. " 1898;  
Frankreich, Nr. 278879 vom 14. Juni 1898;  
" " 278880 " 14. " 1898;  
Vereinigte Staaten, Nr. 738094 vom 1. September 1903;  
" " 742864 " 3. November 1903;  
" " 774230 " 3. " 1903.

In vielen der bisher benutzten Apparate mit Quecksilberkathode besteht die Unbequemlichkeit, dass beträchtliche Metallmengen in beständigem Zirkulationsflusse erhalten werden müssen, zu welchem Behufe die verschiedensten Mittel in Verwendung stehen. Erfährt nun aus irgend einem Grunde die Quecksilberbewegung Einhalt, so werden die Apparate von Quecksilber entblösst, woraus sich Störungen ergeben können. Bequemer und sicherer ist es (siehe Fig. 136, Längsschnitt, und Fig. 137, Oberansicht), unter Benutzung der bekannten Tatsache, dass sich das Amalgam an der Oberfläche des Quecksilbers zu halten strebt, nur diese Oberfläche dauernd zu erneuern, während die tieferen Schichten dauernd in Ruhe verharren. Man lässt zu dem Zweck das Amalgam an einem Apparatende *c* durch einen ungefähr in der Höhe des Quecksilberspiegels verstellbar angebrachten Überlauf *u* abfliessen, während der Wiedereintritt des regenerierten Quecksilbers am entgegengesetzten Apparatende bei *b* in einem vertieften Teil, welcher zugleich ein Reservoir bildet, erfolgt. Der Apparat, der bezüglich Länge und Breite in sehr grosser Bemessung hergestellt werden kann, enthält daher keine mechanische Bewegungseinrichtung, und selbst dann, wenn in der Zufuhr ein Stillstand eintritt, bleibt doch der Boden der Zelle stets mit Quecksilber bedeckt. *a* ist eine Entleerungsschraube, *S* und *S<sup>1</sup>* sind die Zu- und Ablführungsrohre für die Salzlösung, welcher zur Förderung

der Zirkulation von der Quecksilberoberfläche eine Bewegung in der gleichen Richtung erteilt wird. Das überlaufende Amalgam tritt durch ein Übersteigrohr  $D$  in einen, nach dem gleichen Prinzip wie der Elektrolysator mit oder ohne methodische Zirkulation der Flüssigkeit eingerichteten Zersetzungsapparat, aus welchem das Quecksilber durch den Montejus  $H$  in die Zelle zurückbefördert wird. Der Hauptvorteil dieser Einrichtung soll darin bestehen, dass man nicht, wie bei anderen Apparaten, an eine vorher fest-

Fig. 136.

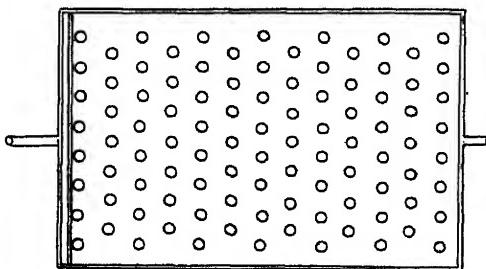
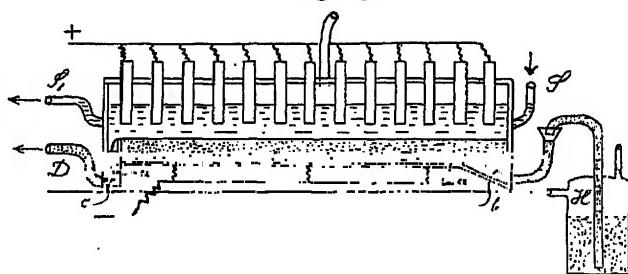


Fig. 137.

gesetzte Abflussmenge gebunden ist, sondern dass man eine jeweilig als vorteilhaft sich ergebende Abflussmenge herstellen kann, ohne dass die gute Ausnutzung des elektrischen Stromes eine Störung erfährt. Man kann selbst bis zur sonst untulichen Erzeugung von festem, obenauf schwimmendem Amalgam gehen, dessen Abziehen keine Schwierigkeiten bietet<sup>1)</sup>.

#### Patentansprüche:

1. Apparat zur kontinuierlichen Elektrolyse von Alkalosalzen mittels Quecksilberkathode, bei welchem zwecks Abführung des gebildeten Amalgams eine wesentlich nur oberflächliche Bewegung

1) Siehe auch „Zeitschr. f. Elektrochemie“, Bd. 7, S. 927.

des Amalgams dadurch bewirkt wird, dass innerhalb des Apparates eine Überlaufwand (*C*) angeordnet ist, über welche das Amalgam hinwegfliesst, während der Zulauf für das regenerierte Quecksilber am entgegengesetzten Ende des Apparates an einer tiefer gelegenen Stelle angebracht ist.

2. Die Ausführung der Elektrolyse mittels des durch Anspruch 1 geschützten Apparates in der Weise, dass der Elektrolyt in gleicher Richtung wie das Amalgam zur Unterstützung der Bewegung des letzteren durch den Apparat hindurchgeführt wird.

D. R.-P. Nr. 105560 betrifft eine Anordnung, die den Zweck hat, die durch Diffusion der Anoden- und Kathodenprodukte auftretenden Übelstände möglichst einzuschränken, nämlich durch Aufrechterhaltung einer Schicht konzentrierter Salzlösung zwischen den Elektroden, besonders aber an der Kathode, während die Anode von einer verdünnteren, aber mit Chlor gesättigten Salzlösung umgeben gehalten wird.

Da sich während der Elektrolyse der Salzgehalt beider Schichten verringert, so ist für eine Ergänzung desselben dadurch gesorgt, dass man die Flüssigkeit beider Schichten kontinuierlich, jedoch jede für sich, an dem einen Ende des Apparates abfliessen, sich wieder mit Salz anreichern und danach am anderen Ende des Apparates wieder in diesen eintreten lässt. Die Speisung der betreffenden Schicht wird dabei so geregelt, dass der geeignete Dichtigkeitsunterschied zwischen den beiden Flüssigkeitsschichten gewahrt bleibt.

Selbstverständlich kann die Speisung der beregten Flüssigkeitsschichten auch in anderer Art ausgeführt werden, ohne die Erfindung zu verlassen.

In den Fig. 138 u. 139 sind zur Erläuterung des Verfahrens zwei Ausführungsbeispiele für den Apparat veranschaulicht.

In beiden Figuren, welche den Apparat im Längsschnitt zeigen, bezeichnen *E* das Elektrolysieregefäß, *A* die Anoden, *K* die Quecksilberkathode, *S* die konzentrierte, *S<sup>1</sup>* die schwächere und *S<sup>2</sup>* die chlorgesättigte schwache Salzlösung.

In Fig. 138 sind zwischen den Stirnwänden des Gefäßes *E* und der benachbarten Anode je zwei Schützen *V* und *V'* im Abstand hintereinander angeordnet. Die inneren Schützen *V'* tauchen bis unter die Ebene der Anoden ein und die äusseren *V* bis unter die inneren. Die Räume zwischen den Schützen *V* und den Stirnwänden des Gefäßes kommunizieren durch eine Rohrleitung *R*, in welche am einen Ende von *E* eine Pumpe *P*, am anderen Ende

ein mit Salz beschickter Behälter  $B$  eingeschaltet sind. In ähnlicher Weise sind die Räume zwischen den Schützenpaaren in einem höheren Niveau in Verbindung, wie durch die Mündungen  $R^1$  angezeigt. Die Schützen teilen somit den Flüssigkeitsinhalt des Gefäßes  $E$  in drei Schichten  $S$ ,  $S^1$  und  $S^2$ , von denen  $S$  und  $S^1$  sich in beständiger Zirkulation befinden und sich dabei ausserhalb des Gefäßes wieder aufsalzen, und zwar unter solcher Regelung der Salzzufuhr, dass  $S$  eine grössere Dichte erhält und behält als  $S^1$ . Die Schicht  $S^2$  verbleibt in Ruhe.

Man kann auch von der Zirkulation der Schicht  $S^1$  abssehen und deren Aussalzung durch Diffusion aus der Schicht  $S$  stattfinden lassen.

In Fig. 139 ist eine Anordnung gezeigt, bei welcher von der Zirkulation überhaupt abgesehen ist. Am linken Ende kommuniziert das Gefäß  $E$  durch eine Anzahl Öffnungen mit einem grösseren Salzbehälter  $B$  und am rechten Ende in höherem Niveau mit einem kleineren Salzbehälter  $B^1$  durch eine Öffnung, welche mittels Schiebers  $v^1$  regulierbar ist. Vor den Öffnungen des Behälters  $B$  taucht in einem Abstand eine Schütze  $v$  ein. Infolge dieser Einrichtung erhält sich auf dem Quecksilber selbsttätig eine Schicht  $S$ , welche im Verhältnis der stärkeren Salzaufnahme aus dem Behälter  $B$  konzentrierter ist als die Schicht  $S^1$ .

Verfahren zur Elektrolyse von Chloralkalien unter Anwendung von Quecksilber als Kathode, dadurch gekennzeichnet, dass man, um die Rückbildung von Chloralkali zu verhindern, am Quecksilber eine chlorfreie Schicht Salzlösung von hoher Dichte, an der Anode dagegen eine mit Chlor gesättigte Schicht von schwacher Dichte unterhält<sup>1)</sup>.

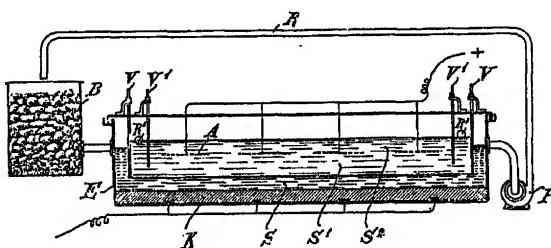


Fig. 138.

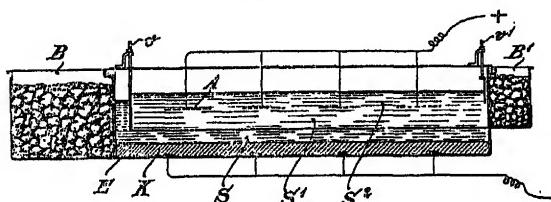


Fig. 139.

1) Siehe auch „Zeitschr. f. Elektrochemie“, Bd. 5, S. 352.

45. Störmer.

Patentiert: Deutschland, Nr. 89902 vom 8. Dezember 1894;  
" " 91204 " 5. März 1896;  
" " 96386 " 10. Juli 1897;  
" " 107503 " 16. August 1898;  
England, Nr. 10445 vom 27. Mai 1895;  
" " 24837 " 27. Dezember 1895;  
" " 23040 " 18. November 1899;  
Frankreich, Nr. 247690 vom 25. Mai 1895;  
Belgien, Nr. 115797 vom 25. Mai 1895;  
Vereinigte Staaten, Nr. 600211;  
" " 614353.

Ein Übelstand bei der Verwendung von Quecksilber als Kathode in elektrolytischen Apparaten zur Spaltung von Alkali-

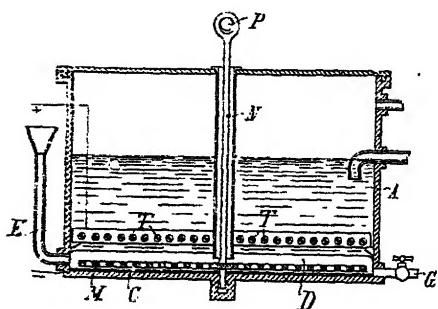


Fig. 140.

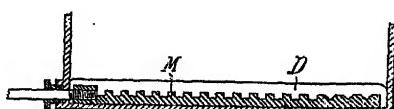


Fig. 141.

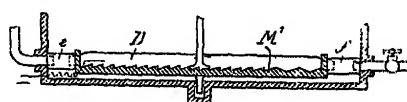


Fig. 142.

salzen beruht darauf, dass das von dem Quecksilber aufgenommene Alkalimetall auf das Wasser der Salzlösung zurückwirkt und es zersetzt, wodurch grosse Energieverluste entstehen. Dieser Übelstand wird dadurch beseitigt, dass das Quecksilber beständig umgerührt wird (z. B. durch eine von einer Exzenterstange *N* der Welle *P* getragene und im Quecksilber *D* auf- und abgehende durchlochte Platte *M*), jedoch mit der Vorsicht, dass die Oberflächenhaut des Quecksilbers nicht zu heftig bewegt und dadurch durchbrochen wird; auf diese Weise wird eine Ansammlung des Alkalimetalles in der oberen Quecksilberschicht verhindert und somit die Tendenz der letzteren, das Wasser zu zersetzen, abgeschwächt. Dies Verfahren kann auf ruhendes oder durch den Zersetzungssapparat hindurchfliessendes Quecksilber angewendet werden<sup>1)</sup>.

1) Siehe auch „Jahrbuch der Elektrochemie“, Bd. 3, S. 276 und 277

Die Einrichtung kann auch die in Fig. 141 dargestellte Form haben. Es wird hier die statt mit Durchlochungen mit Riefen versehene Rührplatte *M* horizontal bewegt.

Auch kann, wie Fig. 142 zeigt, das Quecksilber sich in einer flachen Schale *M<sup>1</sup>* befinden, die an Stelle der Rührplatte *M* (Fig. 140 u. 141) tritt und in ähnlicher Weise bewegt wird. Die Riefen am Boden dieser Schale werden dann die rührende Bewegung in der Quecksilbermasse hervorrufen. *e* und *f* sind Gummischläuche, die das Einlass-, bzw. Auslaufrohr mit der Schale verbinden.

Waschapparat für Amalgam. In dem das auszuwaschende Amalgam (z. B. in einem elektrolytischen Apparat als Kathode benutztes Quecksilber) und die Waschflüssigkeit enthaltenden Behälter bewegt sich ein Hebekasten auf und ab. Der Boden desselben ist mit Löchern versehen, durch welche am Boden des Behälters befestigte Stäbe etwas kleineren Querschnittes emporragen. Durch die Stäbe werden am Boden des Hebekastens feine ringförmige Durchtrittsspalten für das gehobene Amalgam gebildet, so dass letzteres beim Herabfallen durch die Waschflüssigkeit dieser eine grosse Oberfläche darbietet.

Zweite Form. Der Apparat besteht aus zwei auf einer rotierenden Welle angeordneten Scheiben, zwischen welchen an ihrem äusseren Umfang eine grosse Anzahl Stangen befestigt ist, die bei der Rotation beständig das Amalgam mit sich ins Wasser heraufnehmen und somit der Einwirkung des Wassers eine grosse Oberfläche darbieten.

Das D. R.-P. Nr. 107502 betrifft eine Einrichtung, um die bei der Elektrolyse von Alkalichloriden an der Anode ausgeschiedenen, zerstreuten Chlorbläschen miteinander zu vereinigen. Bei der Anwendung starker Ströme entwickelt sich das Chlor nämlich so gewaltsam, dass hierdurch der Elektrolyt stark in Bewegung gerät und wie weisser Schaum aussieht, indem sich das Gas in sehr feinen Bläschen in der Flüssigkeit verteilt.

Durch die starke Bewegung der Flüssigkeit wird das entwickelte Chlor gegen den Reduktionspol getrieben und vereinigt sich wieder mit dem dort bereits ausgeschiedenen Ion, abgesehen davon, dass z. B. speziell beim Störmerschen Verfahren eine intensive Bewegung des Elektrolyten auch deshalb vermieden werden muss, weil es eine Hauptbedingung desselben ist, dass die

oberste, amalgamreichste Quecksilberschicht in möglichster Ruhe erhalten wird.

Störmer lässt nun die feinen Bläschen von Chlorgas unter der Attraktion von grossen Gasoberflächen und in mehrmalige Berührung mit denselben sich sammeln und dann als grosse Blasen aus dem Apparat entweichen, so dass bei diesem Apparat auch unter Anwendung starker Ströme eine gute Ausbeute an Alkali erzielt wird. Über der Anode sind mehrere flache Kästen übereinander angeordnet, welche durch abwechselnd rechts und links angebrachte Öffnungen miteinander kommunizieren, die an der einen Kante einen nach unten vorstehenden Rand besitzen.

Die feinen, an dem oberen Pol sich entwickelnden Gasbläschen sammeln sich zum Teil gleich unter der Decke des ersten Kastens; was hier nicht ausgeschieden wird, tritt durch die

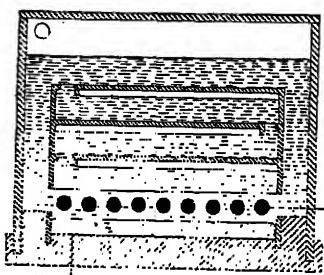


Fig. 143.

Öffnung unter die Decke des zweiten Kastens, wo wieder eine gleiche Vereinigung der Glasbläschen, wie in dem vorherigen Kasten stattfindet; was hier noch nicht ausgeschieden ist, tritt dann in einen nachfolgenden Kasten u. s. f., bis die vollständige Vereinigung der feinen Bläschen des Gases stattgefunden hat, welches dann in grossen Blasen aus dem Elektrolyten entweicht und durch

die Öffnung den Apparat verlässt, so dass es sich nicht mehr in der Flüssigkeit verteilen und die letztere in Bewegung bringen kann (Fig. 143)<sup>1)</sup>.

Die Auslandspatente Störmers sind mit den deutschen Patenten nicht vollständig übereinstimmend. Als Typus sei nachstehend das Wesentlichste aus dem englischen Patent Nr. 10445 vom Jahre 1895 wiedergegeben<sup>2)</sup>:

Das fortwährend in Bewegung gehaltene Quecksilber zirkuliert zwischen dem Elektrolysierr- und dem Amalgamzersetzungsgefäß.

In dem Gefäß A (Fig. 144 u. 145) ist eine Anzahl flacher Gerinne B an Stäben C aufgehängt, die mit einer Schüttelvorrichtung D, E verbunden sind. Ein Rohrsystem J führt den verschiedenen Gerinnen Quecksilber zu, das bei K aus dem

1) Siehe „Jahrbuch der Elektrochemie“, Bd. 7, S. 439.

2) Siehe „Zeitschr. f. Elektrochemie“, Bd. 2, S. 287.

Apparat abfliest. *F* ist das Einführungsrohr, *G* die Abflussvorrichtung für den Elektrolyten, *L* das Chlorabführungsrohr.

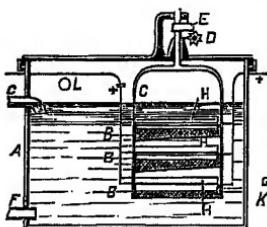


Fig. 144.

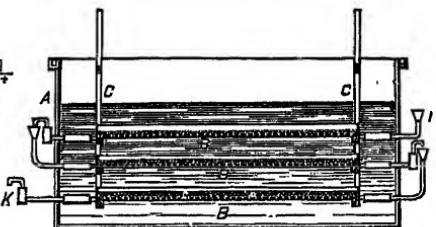


Fig. 145.

Wie schon der Titel sagt, bildet das Quecksilber die Kathode. Die Anoden *N* sind über diesen angeordnet.

#### 46. Thomson (Lord Kelvin).

Patentiert: Deutschland, Nr. 123908 vom 6. Juni 1899;  
England, Nr. 18522 vom 30. August 1898.

Die Zersetzungszelle ist durch eine Scheidewand *P* parallel zu den Seitenwänden *R* und *S* in zwei annähernd gleiche Zellen *A*

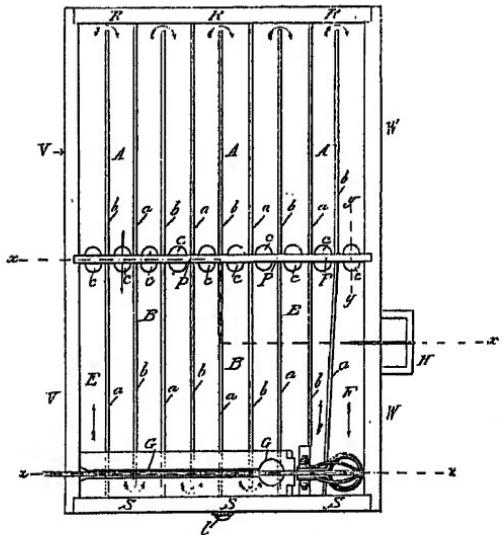


Fig. 146.



Fig. 147.



Fig. 149.

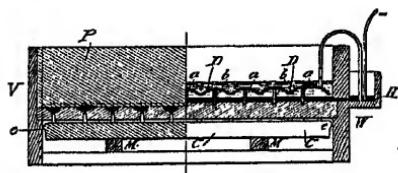


Fig. 148.

und *B* geteilt. Von den die Wand *P* rechtwinklig schneidendenden Scheidewänden *a* und *b*, deren Befestigungsart aus Fig. 149 ersichtlich ist, verlaufen in beiden Zellen die mit *a* bezeichneten Wände von *P* bis zu den gegenüberliegenden Wänden *R* und *S* queck-

silberdicht, während die mit *b* bezeichneten Wände in der Nähe von *R* und *S* kleine Räume zum Durchfluss für das Quecksilber, bzw. Amalgam, frei lassen. *P*, *a* und *b* sind gleich den Wandungen des Apparates aus nichtleitendem Material hergestellt; da durch Gruben *c* Verbindung für das Quecksilber zwischen *A* und *B* hergestellt ist, so wird dieses, im Kathodenraum *B* bei *E* beginnend, in Schlangenlinien über den Boden des Apparates laufen, nach jeder Umkehr beide Zellen, Anoden- und Kathodenzelle, durchfliessend. An der anderen Apparatseite, bei *F* ankommend, sammelt sich das Quecksilber in der Vertiefung, aus welcher es durch den in Fig. 150 dargestellten Mechanismus in ein Gerinne *G* gehoben wird, um, durch dieses nach *E* übergeführt, von hier aus seinen Lauf von neuem wieder zu beginnen.

Über die Anordnung der Anoden in Zelle *A*, das Abdichten der Zelle zwecks sicherer Abführung des Chlors und die Ergänzung

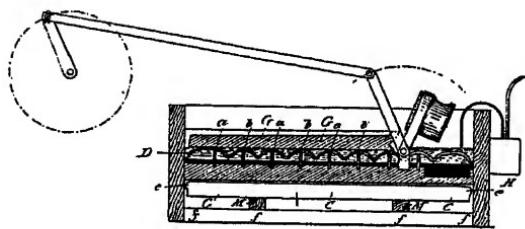


Fig. 150.

des Salzes in *A* enthalten Beschreibung und Zeichnungen keine näheren Angaben. Die Kathode in Zelle *B* besteht aus Eisenwellblech *D* (Fig. 148), welches auf den

Wänden *a* und *b* ruht

und in den höchsten Stellen der Biegungen zur Abführung des Wasserstoffes Löcher besitzt. Wie aus Fig. 148 ersichtlich ist, ist die Kathode mit der Amalgamschicht kurz geschlossen. Zu diesem Zweck ist an der Seitenwand *W* der Zelle ein Trog *H* angeordnet, in welchen etwas Quecksilber aus *B* übertritt. In dieses taucht die negative Leitung der Stromquelle und ein Kontaktbügel für die Kathode *D*.

Zum Ablassen des Quecksilbers bei erforderlichen Entleerungen des Apparates sind in den Gruben *c* an den tiefsten Punkten Löcher vorgesehen, welche während des Betriebes durch Gummistöpsel geschlossen gehalten werden. Letztere werden durch eine auf dem Rahmen *M* ruhende Platte *C*, welche vermittelst eines Stützrahmens *Lf* bei *l* angezogen werden kann, fest in die Löcher gedrückt<sup>1)</sup>.

1) Siehe „Jahrbuch der Elektrochemie“, Bd. 6, S. 362.

47. Truesdell.

Patentiert: Vereinigte Staaten, Nr. 712218 vom 28. Oktober 1902.

Die Zelle hat einen Kanal mit einem schrägen Boden zwischen ihren Seitenwänden und dicht bei letzteren und parallel zu ihnen zwei metallene Rippen. Der Boden der Zelle ist aus Gusseisen und Kohle und bildet mit den Rippen und den Wänden am Ende einen Behälter für eine, die Kathode bildende Quecksilbermasse. Kohlenanoden reichen nach unten durch den Zellendeckel, welcher sie trägt. Während der Operation bildet sich auf der Kathode ein Amalgam, dieses wird von der Oberfläche des Quecksilbers in den Kanal getrieben, welcher am unteren Ende einen Ausgang mit einer Klappe hat, um einen Teil des Amalgams zurückzuhalten, welcher die Kathode eines durch seinen positiven Pol mit der Anode verbundenen Nebenstromes bildet.

48. Vautin.

Patentiert: Deutschland, Nr. 73304 vom 18. April 1893;

England, Nr. 2267 vom 1. Februar 1893;

Frankreich, Nr. 236011 vom 2. Februar 1894;

Vereinigte Staaten, Nr. 51361.

An Stelle der bisher für die Aufnahme des als Kathode dienenden Quecksilbers gebräuchlichen porösen Gefässe oder Diaphragmen aus Ton, Pergament und dergl. wird hierfür ein Netz, Sieb oder eine mit zahlreichen Durchbrechungen versehene Platte verwendet, um eine innige metallische Berührung zwischen dem Quecksilber und dem Elektrolyten bei möglichst geringem Widerstand für den Strom zu erreichen.

Hiernach bildet das die dünne Quecksilberschicht tragende Netz oder Sieb (welches natürlich aus nicht leitendem Stoff besteht oder, wenn aus Metall, mit einer nichtleitenden Umhüllung versehen ist) den Boden einer von dem Elektrolyten umgebenen Kammer, in welcher sich über dem Quecksilber auch die für Aufnahme des Kathions (z. B. Natrium) bestimmte Flüssigkeit (z. B. Wasser) befindet. Der im Bereich des Quecksilbers befindliche Rand der Kammer ist zweckmäßig mit einem Streifen aus einem mit Quecksilber ein Amalgam bildenden Metall bekleidet, um das Durchlecken des Elektrolyten durch die dünne Quecksilberschicht zu verhindern.

Das Netz kann auch schräg angeordnet sein und ist dann mit senkrechten niedrigen Zwischenwänden versehen behufs Bildung

einzelner, das Quecksilber in kleinen Mengen aufnehmender Abteilungen. Das Quecksilber kann sich auch in Schlitzen oder Löchern einer auf beiden Seiten mit einem Netz bedeckten und die elektrolytische Zelle in zwei Abteilungen scheidenden Metallplatte befinden, so dass zahlreiche, voneinander geschiedene Quecksilberkörper entstehen, welche nur an ihren Stirnflächen frei sind.

49. Wildermann.

(Siehe auch Edser, bezw. Edser und Wildermann.)

Patentiert: Deutschland, Nr. 130118 vom 15. April 1899;

England, Nr. 18958 vom 5. September 1898;

      "      22902      "      14. Dezember 1900;

      "      9803      "      28. April 1902;

Frankreich, Nr. 325154 vom 1. September 1902;

Belgien, Nr. 165170 vom 22. August 1902;

Vereinigte Staaten, Nr. 659655;

      "      "      709071 vom 30. September 1902.

Die Einrichtung ist durch eine Reihe, eine Scheidewand bildender Tröge zur Aufnahme des Quecksilbers mit freien Oberflächen in der Zersetzung- und Bildungsabteilung der durch die Tröge getrennten Zelle gekennzeichnet. Hierbei können die Tröge mit Rippen oder Stegen versehen sein, die in das Quecksilber des unteren oder benachbarten Troges eintauchen.

Bei einer Ausführungsform dieser Einrichtung bildet die aus Trögen bestehende Scheidewand eine mittlere und eine äussere, jene umschliessende Abteilung oder Kammer (Fig. 151).

Ferner können die Scheidewand *b* und ihre Rahmen von einem Bodenteil *e* getragen werden und die Enden der Tröge *d* in Ausnehmungen von Endplatten greifen, mit denen sie fest verbunden sind. Die Scheidewand kann auch von nebeneinander liegenden Trögen von  $\sim$ -förmigem Querschnitt gebildet sein, die zur Abschliessung der oberen und unteren, durch die Scheidewand gebildeten Abteilung ineinander greifen.

Bei einer weiteren Ausführungsform der Einrichtung haben die die Scheidewand bildenden Tröge von V-förmigem Querschnitt wechselweise auf der einen und anderen Seite verlängerte Scheidewände erhalten, oder sie sind an entsprechenden Stellen mit Ausschnitt und Lappenansatz versehen, um das übertretende Quecksilber jedes Troges von dem darunter befindlichen Trog aufnehmen zu lassen.

Der Apparat ist nach Angabe des Erfinders einfach, bei der Benutzung wirksam und zeigt einen geringen elektrischen Widerstand. Bei seiner Benutzung wird sehr wenig Quecksilber verbraucht und die erhaltenen Produkte sind vollkommen rein.

In dem englischen Patent Nr. 22902 vom Jahre 1900 ist ein Elektrolyseur beschrieben, welcher die Zerlegung des Amalgams beschleunigen soll. Hierbei berücksichtigt der Erfinder in erster Linie seinen, schon früher beschriebenen Zersetzungssapparat. Bei dem in Fig. 152 dargestellten Zersetzungssapparat wurden die, an ihrem Ende galvanisierten oder mit Metalldraht umwickelten Kohlen-

Fig. 152.

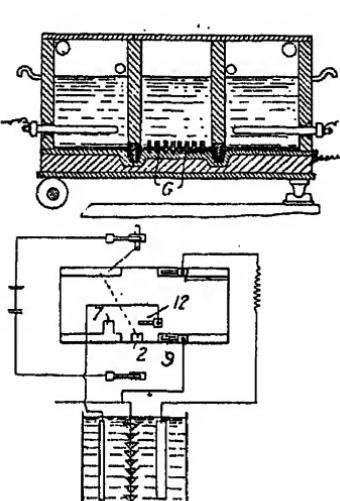
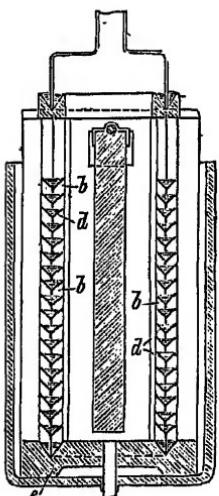


Fig. 151.



stücke *G* in jenem Teil der Quecksilberkathode angebracht, welche sich ausserhalb des eigentlichen Elektrolyseurs befindet. Bei einem Apparat dagegen, in welchem das Quecksilber die Rolle eines Diaphragmas zwischen den elektrolytischen und der Amalgamzersetzungszelle spielt, ist das Quecksilber in Rinnen von V-förmigem Querschnitt untergebracht, so dass der nach unten reichende, senkrechte Rand in das Quecksilber der darunterliegenden Rinne taucht (Fig. 153). Die Amalgamzelle ist mit einer eisernen Kathode versehen. Durch die Zelle wird der Strom in einzelnen Stromstößen durchgeschickt, um die Bewegung des Amalgams in der einen Richtung und des Quecksilbers in der anderen Richtung hervorzubringen. Hierzu wird am besten ein rotierender Unterbrecher angebracht.

In Fig. 153 ist ein Trommelkommutator dargestellt, durch welchen zwei Akkumulatoren, deren Platten noch nicht geladen sind, mit der elektrolytischen Zelle parallel geschaltet sind. Zur Verbindung dienen die Bürsten 9 bis 12. Der Kommutator kann natürlich durch Vermehrung der Kontaktringe beliebig abgeändert werden. Die Unterbrechung und Regulierung des Stromkreises kann auch durch eine Art elektromagnetische Wippe erfolgen. In den Hauptstromkreis ist eine Spule eingeschaltet, welche einen, an eine Art Wagebalken befestigten Eisenkern anzieht, wodurch der andere Arm aus den, den Kontakt vermittelnden Quecksilber-näpfchen gehoben wird. Bei Schwächung des Stromes fällt der Arm wieder in diese Näpfchen zurück, der Stromkreis wird geschlossen und der Strom geht dann wieder durch den Elektrolyseur, anstatt durch die zwei in Serie geschalteten Akkumulatoren.

In den älteren englischen Patenten Nr. 18958 vom Jahre 1898 und Nr. 22902 vom Jahre 1900 ist ein Apparat beschrieben, bei dem der Zersetzungsräum vom Verbindungsraum durch übereinander gesetzte Tröge mit Quecksilber geschieden ist, so dass das Amalgam automatisch von dem ersten in die letzteren infolge der Diffusion und besonders der verschiedenen Oberflächenspannungen gelangt. Die Bedingungen für diese automatischen Wirkungen sind aber nach den Angaben des Erfinders in seinem englischen Patent Nr. 9803 vom Jahre 1902 in der Praxis nur schwierig aufrecht zu erhalten. Zunächst darf der Quecksilberschluss in den Trögen nicht tiefer als 3 mm sein, weil sonst Zirkulation und Diffusion allmählich ganz aufhören. Bei so seichter Quecksilberschicht wird aber der Verschluss leicht durchbrochen, so dass die Reinheit des Alkalis abnimmt und der Wirkungsgrad der Zelle erniedrigt wird. Nach einiger Zeit Betrieb zeigt das reichere Amalgam, besonders an den äusseren Rändern der Tröge im Zersetzungsräum die Neigung, sich zu verdicken, faserig und dann sogar hart zu werden, so dass allmählich die Wirkungen der Oberflächenspannung und der Diffusion aufgehoben werden und durch schnelles Wachsen des festen Amalgams der Quecksilberschluss leidet. Ferner müssen verhältnismässig niedrige Stromdichten angewendet werden, weil sich sonst das Amalgam schneller bildet, als es übertragen werden kann, und deshalb verhärtet. Die Übelstände werden vermieden, wenn man röhrt und Quecksilber und Amalgam mischt. Ein mit Ebonit ausgeschlagener Kasten wird in zwei oder mehr Abteilungen durch übereinander gesetzte Längströge, die Quecksilber

enthalten, geteilt. Ein Quecksilberverschluss wird dadurch gebildet, dass Rippen an der Unterseite der Tröge in das Quecksilber der darunterliegenden Tröge tauchen. Die eisernen Tröge sind mit Ebonit bekleidet und greifen mit ihren Enden gedichtet in Ausschnitte von nichtleitenden Ständern, die an den Seiten der Zelle befestigt sind. Die Ränder der Bodentröge liegen etwas über dem Boden der Zelle, so dass von den Anoden abfallende Kohlen- teilchen sich nicht auf der Quecksilberoberfläche ablagern können. Die obere Rippe des Quecksilberverschlusses sitzt unter einem höheren Trog, der den Wasserverschluss für den Deckel bildet. Die Kohlenanoden liegen vorteilhaft auf dem Boden des Zersetzungsräumes. Ihre oberen Enden gehen durch einen hölzernen, innen mit Ebonit bekleideten Deckel mit Ebonitflantschen, die in Wassertröge tauchen. Die oberen Enden der Kohlen sind durch einen metallenen Rahmen verbunden. Die negative Klemme sitzt an einem Metallstreifen aussen an der Zelle gegenüber den Enden der Tröge. Metallene Leiter führen von diesem Streifen durch die Zellenwand in das Quecksilber der Tröge, das 7 bis 10 mm hoch ist. Durch Rühren auf der Zersetzungssseite des Troges wird das an der Oberfläche gebildete Amalgam tief in das Quecksilber eingebbracht, mit diesem innig gemischt und unter den Rippen des Verschlusses weg nach den anderen Seiten der Tröge befördert. Es steigt sofort nach der Oberfläche des Quecksilbers. Auf dieser liegen in der Verbindungskammer kleine Kohlenstücke, die mit Fäden aus elektrolytisch überzogener Kohle oder aus einer Verbindung von Metallfeilspänen und Kohle umwunden sind. Durch die heftige Ortswirkung wird das Amalgam schnell zersetzt. Die Rührer bestehen aus einer Reihe von Ebonitblättern. Sie sind mit Zähnen versehen, die in das Quecksilber tauchen, oben und unten durch Kreuzbänder vereinigt und durch Stützstäbe mit Schraubengewinde, die vorteilhaft mit Ebonit bedeckt sind, an einer Querstange verstellbar befestigt, die auf Trägern an der Zelle ruht. Die unteren Enden der Blätter können durch kleine Räder geführt werden, die auf abgeschrägten Schienen am Boden der Zelle laufen. Der Querstab bewegt sich so hin und her, dass bei jeder Bewegung die ganze Quecksilberoberfläche in einer Seite des Troges aufgewühlt wird. Damit das Quecksilber nicht überschwapt, werden die Seiten der Tröge mit Flantschen versehen, die gegen die Enden der Tröge zu höher werden, oder man bedeckt die Enden der Tröge mit Ebonitstreifen. Die Rührer arbeiten nicht bis zu den Enden der Tröge. Trotzdem wird das

Quecksilber dort genügend bewegt, um Verhärtung des Amalgams zu hindern. Die Stützstäbe gehen dicht durch einen Ebonitdeckel, dessen Flantschen in Wasserverschlüsse tauchen. Der Zersetzungsräum hat unten Öffnungen zum Einfluss konzentrierter Salzlösung und oben solche zum Abziehen der verdünnten. Durch letztere oder durch besondere wird auch das Chlor abgeführt. Am Boden kann auch ein Loch zum Ausspülen der Verunreinigungen, z. B. von zerbrockelter Kohle, vorhanden sein. Der Bildungsraum hat oben Öffnungen zum Einlass frischen Wassers und unten solche zum Abziehen des Ätzalkalis. Am Deckel wird der Wasserstoff abgeleitet. Da das Amalgam sehr schnell nach der Vereinigungsseite geschafft und dort unter Mithilfe der kleinen Kohlen augenblicklich zersetzt wird, können höhere Stromdichten angewendet und höhere Nutzeffekte als bisher erhalten werden. Sollte sich nach längerer Arbeitszeit ein Überschuss vom Amalgam gebildet haben, so unterbricht man den Strom, oder besser (um die Bildung von Hypochloriten zu hindern) vermindert man die Stromdichte auf kurze Zeit und lässt nur die Rührer arbeiten, oder man erhöht die Geschwindigkeit des Röhrens. Bei Zellen mit seichtem Quecksilberverschluss wird nur langsam in Zwischenräumen gerührt. Bei verhältnismässig tiefen Quecksilberverschlüssen kann man unter ungünstigen Bedingungen mit Stromdichten von 25 Amp. bei 6,5 Volt arbeiten. Da die Oberfläche und Zahl der Kohlenanoden im Verhältnis zu der wirksamen Quecksilberfläche aber gross ist, wird die Anodenstromdichte auch bei grosser Kathodenstromdichte sehr klein, so dass Zerfall der Kohlen fast vollständig vermieden wird. Ein anderes wichtiges Merkmal der Erfindung ist die Herabsetzung der Quecksilbermenge, die auf 1 Amp. Stromstärke gebraucht wird; bei  $D_{k,qdm} = 25$  Amp. braucht man nur 48 bis 60 g Quecksilber auf 1 Amp. Die Kraft zur Bewegung der Rührer macht nur einen sehr geringen Bruchteil der gesamten elektrischen Energie aus. — Bei einer Abänderung der Erfindung wird ein runder, innen mit Ebonit bekleideter Metalltrog durch eine Reihe von Quecksilbertrog-Säulen in einen inneren Vereinigungs- und einen äusseren Zersetzungsräum getrennt. Der unterste Trog hat einen flachen Boden. Die anderen Tröge besitzen auf der Innenseite vergrösserte Flantschen, damit sie durch metallische Bolzen oder Schrauben an leitenden Ständern befestigt werden können, die zusammengehalten werden durch einen Eisenzyylinder mit Löchern, durch die das Alkalihydrat fliessen kann. Tröge und Ständer sind mit Isoliermaterial bekleidet. Dieses ist am Boden

der Tröge teilweise entfernt, um Kontakt mit dem Quecksilber herzustellen. Der oberste Trog dient als Wasserverschluss für den Deckel über dem Vereinigungsraume. Der Eisenzylinder wirkt als Hilfskathode. Vorteilhaft wird er aber durch die vorher beschriebenen auf der Quecksilberoberfläche schwimmenden besonderen Kohlen ersetzt. Im Zersetzungsräume befinden sich eine Anzahl Stäbe, deren Zähne oder Rührer in das Quecksilber tauchen. Sie sind verstellbar an einem runden Rahmen befestigt, der radiale Arme und einen zentralen Buckel hat. Dieser ist an einer senkrechten Welle befestigt, deren Achse mit der senkrechten Mittellinie des runden Vereinigungsraumes zusammenfällt. Die Stäbe werden durch einen oder mehrere Reifen zusammengehalten und ruhen auf einem Führungsrad, das auf einer schrägen Schiene am Boden der Zelle läuft. — Bei einer weiteren Abänderung ist nur ein Trog um den anderen wie vor befestigt und drehbar, während die dazwischen liegenden mit äusseren Flantschen durch Schrauben an feststehenden Ständern befestigt sind. Das Quecksilber wird durch isolierte Flügel bewegt, die von der Unterseite aller Tröge, ausgenommen des Bodentroges, hervorspringen und in das Quecksilber der Zersetzungssseite der Tröge darunter tauchen. Die Blätter und Flügel der Rührer befördern nicht nur das Amalgam, sondern mischen auch die konzentrierte Salzlösung mit der verdünnten in der Nähe der Quecksilbertröge.

50. Wilson.

Patentiert: Vereinigte Staaten, Nr. 693678 vom 18. Februar 1902.

Eine metallische Zelle  $A^1$ , welche eine andere bodenlose Zelle  $B$  aus nichtleitendem Material enthält und die Kohlen-

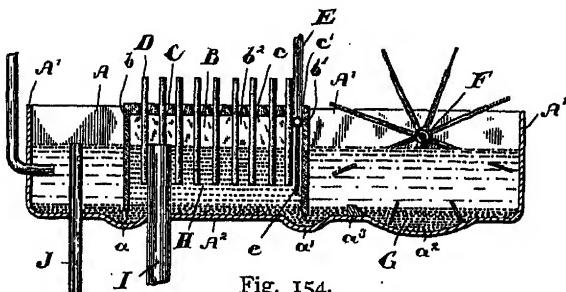


Fig. 154.

elektroden durch einen Deckel aus Kohle hindurch trägt; charakterisiert durch eine mühlradartige Vorrichtung, deren Zweck die Zirkulation des Quecksilbers ist. Ein Blick auf die Abbildung (Fig. 154) genügt schon, um die Sache klar zu machen.

#### IV. Kapitel. Geschichtliches.

Die erste Verwendung des Quecksilbers zur Vermeidung von Oxydation von Alkalimetallen bei der Elektrolyse reicht ohne Zweifel auf die bekannten Untersuchungen Davys zurück. Bei dieser handelte es sich aber um Arbeiten rein wissenschaftlicher Natur. Gegen Ende des Jahres 1894 hörte man zuerst in England von einem neuen Verfahren zur elektrolytischen Herstellung von Ätznatron und Chlor. Die ersten Nachrichten wurden recht skeptisch aufgenommen, als man erfuhr, dass diese neue Erfindung die Anwendung grösserer Mengen teuren Quecksilbers erfordere, dass durch die Zirkulation des Quecksilbers in der Apparatur grosse Quecksilberverluste bedingt seien, ganz abgesehen von den Befürchtungen, welche man bezüglich der Feuchtigkeit dieses Metalles und der Gefahr der Quecksilberdämpfe für die Arbeiter hegte. Bald darauf erfuhr man, dass ein Probebetrieb im August 1894 mit 100 PS. installiert worden sei und täglich ungefähr 500 kg Ätznatron erzeuge.

Der Erfinder des Verfahrens war der Amerikaner Young Castner<sup>1)</sup>. Noch in dem gleichen Jahr erschienen verschiedene Berichte<sup>2)</sup>, welche zeigten, dass man dem Gegenstand doch vollste und ernste Berücksichtigung zuwenden müsse. Die Prüfung der Patente liess ebenfalls sehr interessante Gesichtspunkte ans Tageslicht treten. Das von Castner angewandte System der Zirkulation des Quecksilbers war elegant und ebenso originell als einfach. Gleichzeitig wurde eine ganze Reihe, teils neuer, teils längst vergessener alter Patente aufgefunden, welche den Gebrauch des Quecksilbers bei der Elektrolyse der Alkalichloride zum Gegenstand hatten. Den ältesten Anlauf nach dieser Richtung scheint das belgische Patent Nr. 59919 von Nolf vorzustellen (siehe Seite 113). Das analoge englische Patent ist aus dem Stadium der „provisional protection“ nicht herausgekommen, sei es, dass der Erfinder den Glauben an seine Idee verlor, sei es, dass seine finanziellen Mittel zu beschränkte waren.

Einen Überblick über die chronologische Entwicklung der betreffenden Patentliteratur gewinnt man am besten aus der nach-

1) „Chemical Trade“, Bd. 17, S. 271 und Bd. 15, S. 211.

2) „Engineering and Mining“ 1894, S. 270; „Alkali-Report.“ 1894, S. 66.

stehenden Tabelle. Dieselbe ist bezüglich der Aufeinanderfolge der einzelnen Verfahren bei jedem Erfinder in erster Linie auf das Erteilungsjahr des ersten deutschen Patentes aufgebaut und sind die Auslandspatente entsprechend eingereiht.

Tabelle 4.

Jahr	Name	Patentnummer.				
		Deutsch- land	England	Frank- reich	Belgien	Ver- einigte Staaten
1882	Nolf . . . . .		4 349, 1882		58 919	271 906
1888	Donkin . . . . .		8 303, 1888			
1891	Atkins u. Applegarth	64 409	20 768, 1890	216 543		
1892	Hermite u. Dubosc	67 851	21 959, 1891	217 887	100 079	553 464 und 553 465
	Kellner . . . . .	70 007	17 169, 1892			
	derselbe . . . . .	73 224	13 722, 1893	224 557	101 506	590 548
	derselbe . . . . .	80 300	24 274, 1893	231 554	105 556	
	derselbe . . . . .	80 212	20 259, 1894	224 328	112 396	
	derselbe . . . . .	85 360	24 541, 1894	243 672	113 221	
	derselbe . . . . .	86 567	7 458, 1895	246 574	115 029	
	Castner . . . . .	77 064	16 046, 1892	224 319	101 357	518 135
	derselbe . . . . .	88 230	10 584, 1893		104 972	
1893	Vautin . . . . .	73 304	2 267, 1893	236 011		513 661
	Sinding-Larsen . .	78 906	14 910, 1893	231 954	105 814	525 555
	derselbe . . . . .	83 539	13 499, 1894	239 152	110 592	546 353
	derselbe . . . . .	89 254				
	derselbe . . . . .	90 904				
	Despeissis . . . . .			230 639		
1894	Störmer . . . . .	89 902	10 455, 1895	247 690	115 797	600 211 614 353
	derselbe . . . . .	91 204	24 837, 1895			
	derselbe . . . . .	96 386	23 040, 1899			
	derselbe . . . . .	107 503				
	Richardson . . . . .		22 613, 1894			
1895	Koch . . . . .	90 637				
	Arlt . . . . .	95 731	15 192, 1896			
	Rosenbaum . . . . .		17 288, 1895			546 348
	Entz . . . . .					652 761
1896	Rhodin . . . . .	102 774	21 509, 1896	212 489	130 817	680 440
	derselbe . . . . .	108 127	14 822, 1901	289 489	142 974	
	derselbe . . . . .	117 997	15 575, 1901			
	derselbe . . . . .		11 422, 1899			
	Alsberge . . . . .				123 392	

Jahr	Name	Patentnummer				
		Deutsch- land	England	Frank- reich	Belgien	Ver- einigte Staaten
1896	Bell . . . . .	95 764	20 542, 1895 II 133, 1896 25 890, 1899 10 655, 1902		157 282	673 754 737 566
1897	Nashola Co. . . . .					636 234
	Brunel . . . . .	96 020				
	Griesheim -Elektron	99 958				
1898	Solvay . . . . .	100 560	7 470, 1898	278 879	134 176	738 394
	derselbe . . . . .	104 900	7 471, 1898	278 880	134 177	742 864
	derselbe . . . . .					774 230
	Müller . . . . .	113 603				
	Graham . . . . .		17 415, 1898	288 182		
	Kynaston . . . . .	126 317	15 976, 1898		140 384	666 387
	derselbe . . . . .				148 755	
1899	Thomson (Lord Kelvin) . . . . .	123 908	18 522, 1898			
	Kelly . . . . .					627 193
	derselbe . . . . .					679 476
	Côte u. Pierron . . . . .			289 994		
	Michel, Wilhelm und Richard . . . . .		11 930, 1899	308 076		
	Edser, siehe auch Wildermann . . . . .	130 118	18 958, 1898 22 902, 1900 9 803, 1902	325 154	165 170	659 655 709 971
1900	Noble u. Merry . . . . .		2 372, 1900 20 200, 1900	305 977	153 489	
	dieselben . . . . .					
	Litzelmann u. Tailfer		10 925, 1900			
	Roepper . . . . .		14 889, 1900			
	Le Sueur . . . . .					676 531
	Anderson . . . . .					678 055
	Grognot . . . . .			296 022		678 851
	Barsano . . . . .			301 198		
	Crudo u. Bisazza . . . . .		12 681, 1900			
1901	La Cour, bezw. La Cour u. Rink . . . . .		1 783, 1901	315 057 319 388	160 544	
	dieselben . . . . .					
	Boult (American Alkali Co.) . . . . .		15 579, 1901			

Jahr	Name	Patentnummer				
		Deutschland	England	Frankreich	Belgien	Ver-einigte Staaten
1901	Mactear . . . . .		16 874, 1901	314 784		705 264
	Castner Electrolytic Alkali Co. . . . .		10 974, 1901			
	dieselbe . . . . .		10 975, 1901			
	dieselbe . . . . .		10 976, 1901			
	Gilmour . . . . .	139 389	18 397, 1900	313 300	158 070	695 302
	Greenwood . . . . .	142 713	5 999, 1891 22 406, 1900			
1902	Corrado . . . . .					164 387
	Gurwitsch . . . . .	145 749		324 970		
	Wilson . . . . .					693 678
	Reed . . . . .					699 414, 699 415
	derselbe . . . . .					
	Truesdell . . . . .					712 218
1903	Romani . . . . .				334 332	

Zur Zeit, als man die Castner-Apparate in probeweisen Betrieb nahm, wäre es ein leichtes gewesen, jedem der älteren Erfinder das Seine zukommen zu lassen, wenn nicht in der Zwischenzeit Dr. Karl Kellner mit einer ganzen Reihe von Patenten auf den Kampfplatz getreten wäre.

Mit den beiden genannten Erfindern, Castner und Kellner, beginnt die eigentliche industrielle Ära der in Rede stehenden Verfahrensgruppe. In Oldbury arbeiteten 30, in zwei Reihen aufgestellte elektrische Zellen sozusagen automatisch mit einem Nutzeffekt von 88 Prozent. Sie lieferten ein sehr reines Chlorgas (97 prozentig) und eine Ätznatronlösung schon in 30 prozentiger Konzentration und durch Verdampfung ein Produkt von 99½ Prozent Reinheit. Jede Zelle gab täglich 18 kg Ätznatron und 15½ kg Chlor bei Aufwendung von 3½ indizierten HP oder 3,01 elektrischen HP. Die Beschreibung der Zelle erregte die Bewunderung der Techniker durch die sinnreiche Art, mit der jede Manipulation des Quecksilbers so einfach vermieden und die Quantität dieses ebenso kostspieligen, als beweglichen Metalles auf ein Minimum reduziert wurde. 6 Fuss Länge, 6 Zoll Tiefe, 3 Fuss Breite, das waren die Dimensionen der Zellen. Zwei Längswände teilten diese Art flache Kiste in drei, 1 Fuss breite Kammern. Sinnreich war es, die Wände nicht bis auf den Boden herunter zu lassen

und eine langsame Schaukelbewegung hervorzurufen, wodurch wohl das Quecksilber, das in dünner Schicht den Boden bedeckt, zirkuliert, nicht aber die darüber befindlichen Flüssigkeiten. Die Seitenkammern erhalten eine Salzlösung und Anoden aus Retortenkohle.

Durch die Einwirkung des Stromes wird das am Boden befindliche Quecksilber mit Natrium gesättigt, gibt es aber wieder ab, wenn es durch die mittlere Kammer fliesst, und kann wieder in der anderen Seitenkammer gesättigt werden. Castners Zelle



Fig. 155. Die ersten Versuchszellen, welche von Castner in Oldbury aufgestellt worden sind.

(Fig. 155) bekehrte die Fabrikanten, welche den Gebrauch eines so teuren Körpers, wie das Quecksilber, in der chemischen Grossindustrie nicht gelten lassen wollten.

Unterdessen hatte, wie aus den oben angeführten Daten über die Patente ersichtlich ist, Castner, der amerikanische, in England etablierte Erfinder, die Priorität in diesem Lande, während Kellner vor ihm in Deutschland ein sehr wichtiges Patent genommen hatte, welches die Grundlage für ein besonderes Verfahren hätte bilden können, da es sich hier nicht um die typische Form der Zelle, sondern vielmehr um eine Art elektrischer Schaltung handelte, ohne welche die Castnersche Zelle nur sehr

unvollkommen arbeiten konnte (siehe Seite 55). Diese Sachlage, welche zu unentwirrbaren Prozessen hätte führen können, endete im Gegenteil mit der Annäherung dieser beiden verdienstlichen Erfinder, und zwar in folgender Weise: Kellners deutsches Hauptpatent, Nr. 73224, dem das englische, Nr. 17169, aus dem Jahre 1892 entspricht, enthielt Gemeinsames mit Castners englischem Patent, Nr. 16046, aus demselben Jahre. Aus den Patentdaten geht hervor, dass Kellner in Deutschland, Russland, Italien, Norwegen und Schweden die Priorität hatte, während Castner dieselbe in Eng-

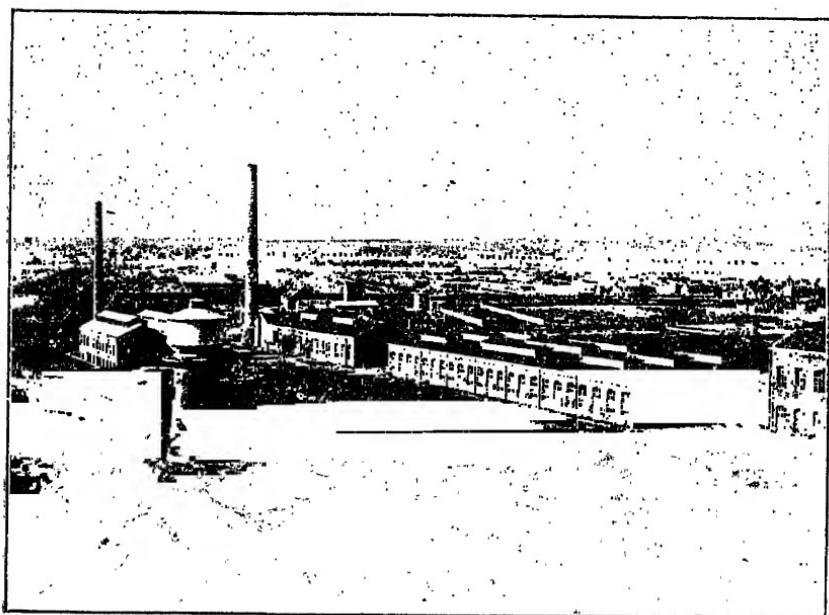


Fig. 156. Ansicht der Fabrik von Solvay & Co. in Jemeppe.

land, Frankreich, Belgien und Amerika behielt. Ausserdem zogen die von Castner ausgedachten Mittel, um die Oxydation des Quecksilbers in seinem Kippapparat mit doppelpoliger Schaltung zu vermeiden, schwere Nachteile nach sich.

a) Im Grossbetrieb, welcher hintereinander geschaltete Zellen bedingt, ist die Anwendung einer einzigen Hilfsmaschine für mehrere hintereinander geschaltete Zellen undurchführbar, weil der elektrische Strom dieser Hilfsmaschine nicht nur durch den Amalgabildungsraum jeder Zelle gehen, sondern den gleichen Weg wie der Hauptstrom nehmen würde. Die Aufstellung von je einer Hilfs-dynamo für jede einzelne Zelle ist aus praktischen Gründen untnlich.

b) Die zeitweise Ausschaltung der Amalgamzersetzungszelle aus dem Stromkreis wäre denkbar, doch bietet dieselbe in der praktischen Ausführung des Grossbetriebes ebenfalls viele Schwierigkeiten, auch gibt diese Anordnung keine unbedingte Garantie dafür, dass nicht infolge der Amalgamanreicherung, während des Ausschaltens der Amalgamzersetzungszelle in der Bildungszelle bereits starke Rückzersetzung stattfindet.

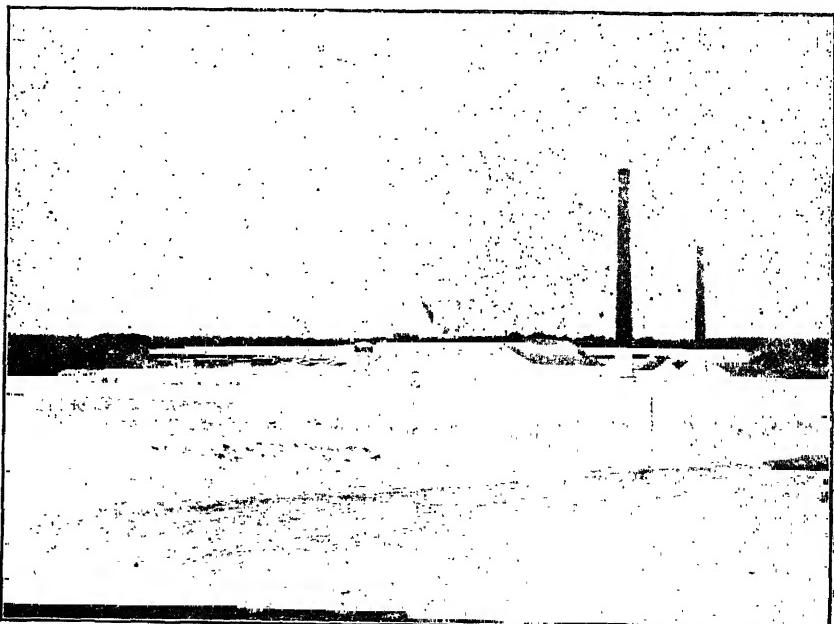


Fig. 157. Ansicht der Fabrik von Solvay & Co. in Jemeppe.

In den Patentschriften Kellners ist ein drittes Mittel genau präzisiert: die Anwendung einer Hilfselektrode, dessen Wirkung eine doppelte ist.

Zunächst dient sie in jedem Falle, ob einpolig oder doppelpolig geschaltet, zur Ableitung des Sekundärstromes und bietet dadurch den einzigen Weg zu einer fortdauernden und mit der Amalgabildung parallel laufenden Amalgamzersetzung. Zweitens ermöglicht die dritte Elektrode bei doppelpoliger Schaltung die Ausnutzung der Energie des Sekundärstromes zur Verminderung der Zersetzungsspannung. Beim Kurzschluss der Sekundärzelle bleibt nur die erstgenannte Wirkung der dritten Elektrode bestehen.

Die Frage, ob die Elektrolyse von Alkalichloriden mit Quecksilberkathoden ein lohnendes Verfahren ist, kann nicht

unabhängig von den örtlichen Umständen beantwortet werden. Folgendes ist über die industrielle Verwendung dieses Verfahrens veröffentlicht worden. Die Castner-Patente wurden von der Aluminium Company in Oldbury gekauft, und im Oktober 1895 schloss diese Gesellschaft einen Vertrag mit der Firma Solvay & Co. in Brüssel ab, welche schon Eigentümerin der Kellnerschen Patente bezüglich der Anwendung von Quecksilber in der elektrolytischen Zelle war. Dieser Vertrag grenzte die Interessensphären der beiden Gesellschaften ab. Die Firma Solvay & Co. erhielt

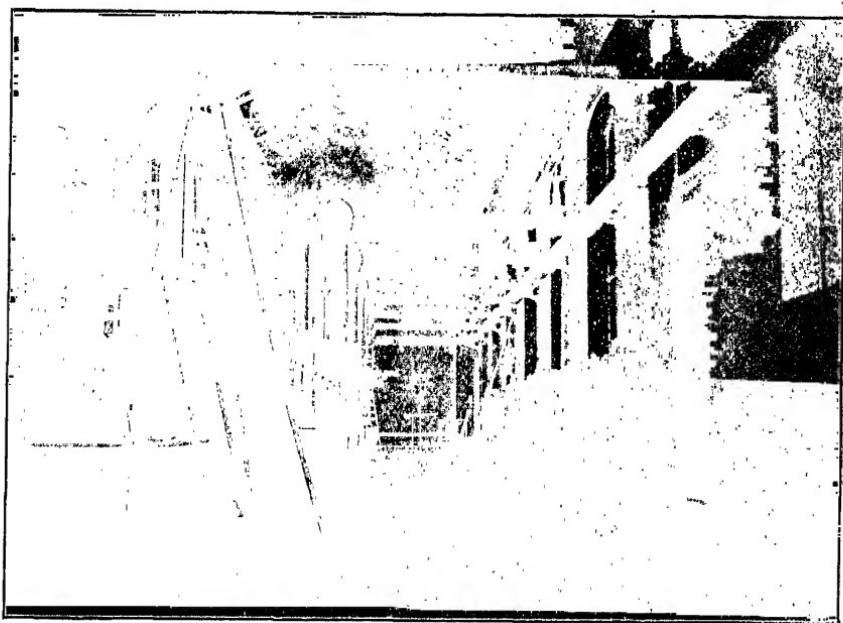


Fig. 158. Ansicht der Maschinenhalle von Solvay & Co. in Jemeppe.

die Eigentumsrechte der Castner-Kellnerschen Patente für Europa, die Aluminium Company für England, die britischen Kolonien und die Vereinigten Staaten von Amerika. Die englischen wurden sodann an die Castner Kellner Alkali Company für die Summe von 125000 Lstr. verkauft. Das Aktienkapital dieser letzteren Gesellschaft beträgt 300000 Lstr. und ist kürzlich durch Ausgabe von Obligationen um 80000 Lstr. vergrössert worden. Der Bau der Fabriken von Weston Point bei Runcorn begann in den Jahren 1896, und 1897 wurde die erste Anlage von 1000 PS. in Betrieb gesetzt, während 4000 PS. geplant waren. Die Resultate waren befriedigend, und in der Jahres-

versammlung der Gesellschaft in London am 27. Mai 1898 wurde festgestellt, dass für eine Betriebsperiode von 9 Monaten der Gewinn der ersten Einheit ihrer Anlage 9161 Lstr. betrug.

Jährliche Dividenden.

8 Prozent für das am 30. März 1899 endende Geschäftsjahr,

8	"	"	"	"	30.	"	1900	"	"
5	"	"	"	"	30.	"	1901	"	"
6	"	"	"	"	30.	"	1902	"	"
6	"	"	"	"	30.	"	1903	"	"
4	"	"	"	"	30.	"	1904	"	"

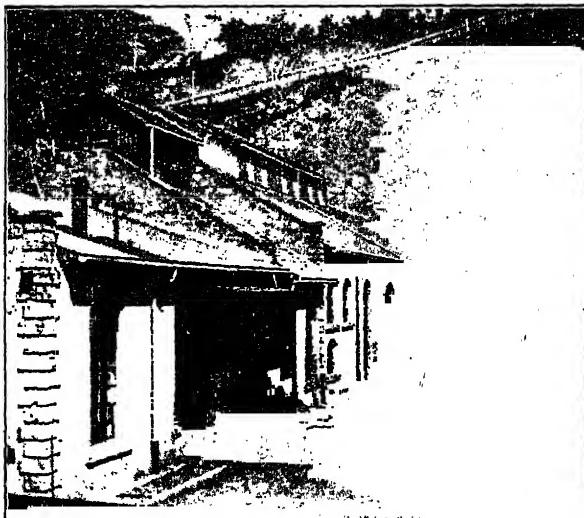


Fig. 159. Fabrikgebäude der Anlage in Jaice.

Die Deutschen Solvay-Werke in Bernburg ihrerseits richteten in Osternienburg nach Castners Angaben 1000 HP. ein. Einige Zeit darauf erschienen neue Patente von Solvay & Co. (siehe Seite 132), welche Firma eine besondere electrolytische Fabrik nach ihren eigenen Patenten in Jemeppe sur Sambre mit 1500 HP. errichtete und eine andere, von gleicher Grösse der Fabrik ihrer Geschäftsfreunde in Lissitschansk (Russland) angliederte.

Castner seinerseits erinnerte sich, dass er Amerikaner sei, und gewährte eine Lizenz seines Verfahrens den Mathieson Alkali Works, welche mit 2000 hydraulisch-elektrischen Pferdekräften am Niagara Falls arbeiten. Gleichsam der Symmetrie halber gründete Kellner in Jaice (Bosnien) eine hydraulisch-

elektrische Fabrik (Fig. 160), welche dem Wasserfall der Pliva 1000 Pferdekräfte entnimmt und ursprünglich für die Erzeugung von Calciumkarbid eingerichtet war.

Kürzlich hat die Firma Solvay & Co. eine Lizenz zur Ausbeutung ihres elektrolytischen Verfahrens den Farbwerken vormals Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M., welche eine Fabrik bei Augsburg, und der italienischen Firma Curletti & Erba, welche eine solche bei Brescia baut, gegeben.

Ein Konkurrenzverfahren machte eine Zeit lang viel von sich reden und führte gegen die Castner-Kellner Co. einen aufsehener-



Fig. 160. Elektrolysenraum der Anlage in Jaice.

erregenden Patentprozess in England<sup>1)</sup>; es ist dies das Verfahren Rhodins (siehe Seite 119), bezw. der Commercial Development Corporation. In den Vereinigten Staaten ist dieses Verfahren von der American Alcali Co. ausgebeutet worden, welche mit einem Kapital von 120000 Lstr. begründet wurde und an die Commercial Development Corporation 108000 Dollar zahlte, als Preis ihrer Einlage, d. h. für das ausschliessliche Nutzrecht der Patente. Die Wasserkraft wurde in Sault Sainte Marie (Ontario) von einem 6 m hohen Wasserfall des St. Mary-Flusses geliefert.

1) Siehe „Chemical Trade Journal“ (19. Mai 1900), Nr. 678, S. 332 und (26. Mai 1900), Nr. 679, S. 346.

Die ursprüngliche Einrichtung von 600 Kilowatt bestand aus drei Dynamos von 200 Kilowatt, welche jede von einer besonderen Turbine getrieben werden. Die elektrolytische Anlage war für 120 Zellen geplant, welche 800 bis 1000 Amp. unter 5 Volt verbrauchten, mit einer auf 85 Prozent geschätzten Ampère-Ausbeute. Der Verdampfungsapparat umfasst eine Reihe von Behältern, Apparaten zur Verdampfung der schwachen Lösungen und sechs Schmelzkessel. Die Chlorkalkanlage bestand aus zehn Kammern, von denen jede folgende Dimensionen hatte: 55 Fuss 6 Zoll Länge, 17 Fuss Breite und 6 Fuss 6 Zoll Höhe =  $16,91 \times 5,18 \times 1,98$  m. Diese Kammern waren aus Bleiblechen Nr. 6 hergestellt und mit zweizölligen Tonfliesen gepflastert. Die Löscherei und Sieberei war für eine tägliche Produktion von 14 Tonnen gelöschten Kalkes eingerichtet. Im ersten Jahr ihres Bestehens wurde nur ein Teil der Fabrik mit einer täglichen Produktion von 4 Tonnen 800 Pfund Chlorkalk und 2 Tonnen Ätnatron in Betrieb gesetzt.

---

## V. Kapitel.

### Herstellungskosten.

---

#### a) Allgemeines.

Es wäre widersinnig, die Herstellungskosten bei der Elektrolyse der Chloralkalien in allgemein gültiger Weise feststellen zu wollen, selbst, wenn man sich auf die Verfahren mit Quecksilberkathode beschränkt.

Die Kosten hängen von zu vielen Faktoren ab, welche, je nach der Örtlichkeit, den gewählten Apparaten, der Art und Weise, nach welcher sie behandelt und unterhalten werden, schwanken, und zwar in Grenzen, welche um 100 Prozent schwanken und sowohl zum Gewinn, als zum Verlust führen können.

Es ist zunächst selbstverständlich, dass diese Kosten weder auf das Alkali, noch auf das Chlor allein bezogen werden können, wie es manchmal unter der Voraussetzung geschieht, dass das andere Produkt als Zugabe oder Nebenprodukt erhalten werde. Es ist rationeller, die Gestehungskosten auf Grund der vereinigten Produkte, im Verhältnis, wie sie zusammen erhalten werden, zu

berechnen, also einer kombinierten Tonne, welche gewöhnlich aus 300 kg Ätznatron und 700 kg Chlorkalk besteht. Wir werden die Fälle bei Seite lassen, wo Kalisalze statt Kochsalz behandelt werden und diejenigen, in denen der Chlor eine andere Bestimmung als zur Chlorkalkfabrikation findet, da dies in der bisherigen Praxis Ausnahmefälle sind.

Die eben erwähnten Beziehungen erfordern zunächst folgende Bemerkung: Die einzige Form, in der man im Handel bedeutende Mengen Chlor verkaufen und transportieren kann, ist der Chlorkalk, ein noch ungenügend definiertes Produkt, welches in der Praxis 35 Gewichtsprozent Chlor enthält. Da man notwendigerweise zwei- oder dreimal so viel Chlorkalk als Ätznatron erhält, wären die auf den Verkauf des letzteren Produktes, welches eine bedeutende Elastizität besitzt, gegründeten Vermutungen absolut falsch, wenn nicht der Absatz der entsprechenden Quantität Chlorkalk gleichzeitig gesichert wäre. Nun ist dieser Verlauf viel schwieriger, der Verbrauch an Chlorkalk steht sozusagen auf gleichem Niveau still, das Produkt hält sich nur sehr schlecht und erfordert besondere Schonung wegen seiner leichten Zersetzbarkheit, sorgfältige und kostspielige Emballage und bereitet viele Enttäuschungen. Dieser Punkt kann nicht genau genug geprüft werden, wenn man sich auf das gefährliche Gebiet der Gewinnprohezeiungen begibt.

Der erste, bei dieser Art Kalkulationen festzustellende Punkt betrifft die Gestehungskosten der motorischen Kraft, welche, je nachdem man Dampfmaschinen (Preis des Brennstoffes!), Gasmotoren oder hydraulische Motoren verwendet, bedeutend schwanken.

Die Selbstkosten einer Pferdekraft bei einem Kohlenpreis von 10 Mk. pro Tonne mit vervollkommenen und starken Maschinen sind auf 175 Mk. jährlich taxiert worden, so von Cross und Bevan („Journ. Soc. Chem. Ind.“ 1892) von Hopkinson; auch Lunge scheint diesen Preis anzunehmen. Swinburne („Journ. Soc. Chem. Ind.“, 1894) rechnet nur 132 Mk. Häussermann („Zeitschr. f. Elektrochemie“, 1895, S. 21 ff.) gibt Zahlen, nach welchen die jährliche Pferdekraft sich auf 161 Mk. bei 12 Mk. für Kohle beläuft, einschliesslich Reparatur und Amortisation, wie bei den Vorhergehenden. Nach Borchers („Zeitschr. f. Elektrochemie“, Bd. 3, S. 114) kann dieselbe zwischen 175 und 400 Mk. schwanken.

Was Wasserkraft betrifft, so behauptet Lunge nach seinen Schweizer Autoritäten, dass man die elektrische Pferdekraft

(735 Watt) für 70 Mk. (350 Tage) haben kann und führt den Preis in Niagara Falls, 75 Mk., an. Borchers nimmt 80 Mk. an. Es existieren aber in Kanada, Norwegen und selbst in unserer Nähe verwertete Wasserkräfte, welche die Energie zu einem dreimal geringeren Preis liefern.

Hier haben wir also für die Kraft extreme Zahlen, von 20 bis zu 400 Mk. pro Jahrespferd vor Augen, welche allein schon die Unmöglichkeit dartun, allgemein gültige Herstellungskosten festzustellen.

Ein zweiter, sehr schwankender Punkt bei Feststellung der Gestehungskosten ist die effektive Betriebsspannung an den Elektroden. Im theoretischen Teil haben wir gesehen, dass 2,3 Volt genügen, um eine Lösung von Chlornatrium in kaustische Lauge und Chlorgas zu zerlegen und dass außerdem das vorübergehende metallische Stadium des Natriums keine zwingende Ursache für die Erhöhung dieser Betriebsspannung ist. Die Tatsache, dass Natrium frei wird, könnte den Glauben erwecken, dass es nötig sei, die Spannung bis zu 4,16 Volt oder wenigstens 3,2 Volt zu erhöhen (da es sich mit dem Quecksilber amalgamiert, was ungefähr 0,9 Volt entspricht). Tatsächlich aber handelt es sich nur um einen vorübergehenden metallischen Zustand als Natrium, welches als Hydrit durch den Apparat selbst wieder hindurchgeht, so dass der Unterschied zwischen 3,2 und 2,3 Volt im Apparat selbst durch passende Schaltungen wiedergewonnen werden kann, gerade so, als wenn man ohne Quecksilber elektrolysierten würde. Nach allem, was veröffentlicht worden ist, scheint es nicht, dass in der Praxis irgend eine Zelle mit Quecksilberkathode unter einer Klemmspannung von 4 Volt arbeitet; anderseits ist es erwiesen, dass Fabriken bis 6 Volt anwenden. Man braucht auf elektrotechnischem Gebiet nicht sehr erfahren zu sein, um zu wissen, dass der Stromverbrauch dadurch ebenfalls im Verhältnis von 2 zu 3 schwanken wird.

Es muss hier aber bemerkt werden, dass in anderer Beziehung ein Ausgleich stattfinden kann und dass ein mit 6 Volt arbeitender Apparat einem mit 4 Volt arbeitenden deshalb nicht nachzustehen braucht. Eine sehr hohe Stromdichte mit daraus sich ergebender Spannungserhöhung kann sehr nützlich sein, wenn man nur über wenig Raum verfügt oder wenn man bezüglich des Anlagekapitales für die Apparate beschränkter ist, als bezüglich der verfügbaren Kraft.

Anderseits nimmt der Widerstand der Elektrolyten mit steigender Temperatur schnell ab, aber es kann nutzbringend sein,

ihn mittels höherer Betriebsspannung zu überwinden, anstatt die Apparate durch die heissen Bäder beschädigen zu lassen. Es kann auch von Nutzen sein, die Elektroden nicht zu sehr zu nähern, um die aus einem Kurzschluss resultierenden Nachteile zu vermeiden. Man kann es endlich auch vorziehen, anstatt die elektromotorische Kraft des galvanischen Elementes aus Natriumamalgam zur Verminderung des Reaktionspotentiales zu verwenden, dasselbe kurz zu schliessen, um die als Element dienenden Oberflächen zu vermindern oder um natriumfreieres Quecksilber zu erhalten.

Am willkürlichsten scheinen die Angaben der Autoren über die Reparaturkosten zu sein. Ein solcher Posten kann nicht auf dem Papier taxiert werden und hängt so sehr von der Wahl der Apparate, sowie von der Beschaffenheit ihrer Konstruktionsmaterialien ab, dass man, um sichere Zahlen vorzubringen, vertrauliche Mitteilungen der Fabrikanten über ihre Erfahrungen haben müsste, und zwar nicht nach einigen Wochen oder Monaten, sondern nach Jahren, denn die durch die in Frage kommenden Körper: Chlor, chlorhaltige Sole, Lauge und Amalgam, verursachten Störungen können lange unbeachtet bleiben und plötzlich wie eine geladene Bombe in einem ganzen Werke losbrechen. Ebonit, Kautschuk, Blei, Schiefer, Glas, Zement, Sandstein, Kohle, Platin werden alle mehr oder weniger von den angegebenen Körpern angegriffen. Die Unterhaltungskosten werden auch bedeutend schwanken, je nachdem die Anoden aus mehr oder weniger unangreifbarer Kohle oder aus Platin sein werden, aber das letztere wird die Amortisationsquote natürlich schwer belasten.

Ebenso verhält es sich mit dem Quecksilber: die nötige Quantität kann, je nach der Form der Apparate, im Verhältnis von 1 zu 4 schwanken; die Zufälle und Verluste, denen es ausgesetzt ist, verursachen bedeutende Unterschiede in den Herstellungskosten.

Bedeutende Unterschiede finden sich auch in dem für die kaustische Lauge erhaltenen Konzentrationsgrad, daher auch in den späteren Kosten für die Herstellung festen Ätznatrons. Die Reaktion des Amalgams auf das Wasser ist um so stärker, je schwächer die Lösung ist; es muss daher ein Ausgleich zwischen der zu erreichenden Erschöpfung des Amalgams, der auf das Amalgamelement zu verwendenden Fläche und der gewünschten Konzentration hergestellt werden.

Die Höhe der Amortisation bietet ebenfalls bedeutende Unterschiede: nicht im Prozentsatz, welcher durchaus nicht abnorm

ist, aber die Kosten für die erste Einrichtung hängen so sehr von der Wahl der Apparate ab, dass es nicht möglich ist, eine Regel festzustellen. Man kann nur ganz allgemein sagen, dass der Umfang der Apparate, mithin auch der Gebäude, in Bezug auf die fabrizierten Quantitäten ausserordentlich gross ist; mit anderen Worten: die elektrolytische Ausbeute ist auffallend gering für den, der an andere chemische Industrien gewöhnt ist, und man würde sich schwer täuschen, wenn man die Bedeutung einer Fabrik, nach der Grösse ihrer Gebäude verglichen, mit ähnlichen Fabriken beurteilen wollte. Daher die grosse Zahl der Apparate, die unglaubliche Menge von Röhren, Verbindungen, Kanälen, Ein- und Ausgängen für die Flüssigkeiten, das Gas u. s. w. Gewisse Apparate, wie die Castnerschen Zellen, Rhodins Apparate, erfordern mechanische Einrichtungen, die, ohne sehr kompliziert zu sein, kostspielig sind.

In den anderen Punkten scheint mehr Übereinstimmung zu herrschen. Es wird z. B. überall angegeben, dass die Ampère-Ausbeute 80 Prozent bei normalem Gange überschreitet. Lunge gibt sogar 88 bis 90 Prozent für das Castner-Kellnersche Verfahren an und das ist auch logisch, denn der Strom kann das Bad nicht passieren, ohne Arbeit zu verrichten; wenn man weniger erhält als nach theoretischer Kalkulation, so ist eben Arbeit verloren gegangen, und dieser Verlust kann auf ein Minimum reduziert werden. Jede Verminderung der Ausbeute ist gerade ein vortrefflicher Melder einer zu beseitigenden Störung.

Die nötigen Salzmengen werden meistens fast in der Höhe der theoretischen Zahlen taxiert. Die angenommenen Salzpreise entsprechen jedoch nicht immer der Wirklichkeit. Im theoretischen Teil haben wir den schädlichen Einfluss der Unreinigkeiten gesehen und das reine Salz ist immer sehr teuer. Selten nur kann Steinsalz passen; jedenfalls darf es nur zu seinem wirklichen Gehalt an *NaCl* berechnet werden.

Einige Autoren behaupten, dass man statt festen Salzes mehr oder weniger gesättigte Salzlösungen verwenden kann. Uns ist kein Apparat bekannt, der für dieses System passt: die erste Wirkung des Stromes besteht darin, die Konzentration der Salzlösung herabzusetzen, deren Widerstand und Fähigkeit, das Chlor zu lösen, dadurch schnell wachsen, was neuen Schaden verursacht. Es ist also festes Salz nötig, um die Sättigung zu unterhalten, und in der Tat trägt das feste Salz die ganzen Kosten der Elektrolyse. Ausgenommen wäre nur der Fall, wo die Salzlösung so billig zu

haben wäre, dass man sie weggiessen könnte, so wie sie 1 oder 2 Grad an Konzentration verloren hätte.

Die übrigen Zweige der Fabrikation sind viel bekannter, und wenn das Chlor hergestellt ist, dann sind die Gestehungskosten des Chlorkalkes bekannt, sowie die Kosten der langen Verdampfung und die Posten für Emballage, Generalunkosten u. s. w.

Fassen wir das Gesagte zusammen, so können wir es nicht wagen, irgend eine Gesamtsumme aufzustellen; die Herstellungskosten nach Häussermann (l. c.) und Borchers (l. c.) geben wir als Beiträge zur Lösung der Frage; die von Cross und Bevan („Journ. Soc. Chem. Ind.“ 1892) aufgestellten sind etwas veraltet und beziehen sich eher auf das Diaphragmaverfahren; wir führen sie nur der Vollständigkeit halber an. Diejenigen, die die Sache näher interessiert, können sie nach den vorstehenden Bemerkungen korrigieren.

### b) Kalkulation Häussermann.

Der Kalkulation selbst liegt die Annahme zu Grunde, dass täglich 5000 kg Natronhydrat in etwa 96 prozentiger Ware neben der entsprechenden Menge Chlorkalk durch Elektrolyse wässriger Salzlösung hergestellt werden sollen. Eine Verwertung des gleichzeitig abfallenden Wasserstoffgases ist nicht ins Auge gefasst, da zur Zeit Anhaltspunkte für die Kosten des Komprimierens fehlen. Zweifellos wird sich aber durch den Verkauf des Gases ein erheblicher Nutzen erzielen lassen, was eventuell berücksichtigt werden muss.

Ausserdem wird bei der Kostenberechnung davon ausgegangen, dass das Etablissement, für dessen Grund und Boden ein bestimmter Preis nicht in Ansatz gebracht werden kann, sowohl für den Bezug der Rohmaterialien, als auch für den Versand der Fabrikate günstig liegt.

Die motorische Kraft soll mittels Dampfmaschinen erzeugt werden; der Betrieb ist kontinuierlich gedacht und das Jahr zu 350 Arbeitstagen gerechnet.

1. **Energiebedarf.** — 1 Amp. liefert bei 80 Prozent Nutzeffekt in 1 Stunde 1,19 g  $NaOH$  und 1,05 g  $Cl$ , in 24 Stunden somit 28,56 g  $NaOH$  und 25,2 g  $Cl$ . Demgemäß muss der Strom, welcher innerhalb 24 Stunden 1 kg  $NaOH$  produzieren soll, eine Stärke von 35 Amp. besitzen.

Zur Überwindung des Widerstandes an den Bädern ist eine Spannung von 3,5 Volt erforderlich, so dass sich der dauernde Arbeitsaufwand auf  $3,5 \times 3,5 = 12,5$  Volt-Ampère stellt.

Für die Herstellung von 5000 kg  $NaOH$  sind somit  
 $5000 \times 122,5 = 612,5$  Kilowattage =  $\frac{612500}{736} = 832$  elektrische PS.

von je 24 Stunden notwendig. Gleichzeitig werden, wenn man die unbedeutende Chloratbildung vernachlässigt,

$$0,0252 \times 35 \times 5000 = 4410 \text{ kg } Cl$$

erhalten, welche unter Berücksichtigung der unvermeidlichen Verluste in den Leitungen und in den Absorptionsapparaten etwa 12500 kg 35 prozentigen Chlorkalk liefern.

Rechnet man 1 elektrische PS. = 1,1 Maschinen-Pferdekkräfte, so beziffert sich der zum Betrieb der Dynamomaschinen erforderliche Kraftbedarf zu 915 effektiven PS. Ausser diesen 915 PS. dürften weiterhin noch etwa 85 PS. zum Betrieb von Motoren für die übrige maschinelle Einrichtung, wie Wasser-, Vakuum- und Laugepumpen, Hebevorrichtungen, Centrifugen, sowie für die Lichtanlage erforderlich sein<sup>1)</sup>.

Demgemäß stellt sich der Kraftbedarf für die ganze Anlage bei 24 stündigem Betrieb auf 1000 PS. (24 Pferdekraftstunden liefern 5 kg  $NaOH$ ).

Wenn man davon ausgeht, dass grosse Dampfmaschinen moderner Konstruktion pro Pferdekraft und Stunde nicht mehr als 0,8 kg Steinkohlen verbrauchen, so sind für den 24 stündigen Betrieb der Motoren  $0,8 \times 24 \times 1000 = 19200$  kg Kohlen notwendig, welche bei einem Preis von 1,20 Mk. pro 100 kg 230,4 Mk. kosten.

Ausserdem müssen noch die Löhne für das Heizer- und Maschinenpersonal, die auf Grund eines Jahresdurchschnittes zu ermittelnden Ausgaben für Reparaturen, Schmiermaterial u. s. w., sowie der Betrag der Amortisation, deren Höhe unter anderem von dem jeweiligen Buchwerte der Einrichtung abhängt, in Rechnung gestellt werden. Eine einigermassen zuverlässige Vorausberechnung dieser Posten im einzelnen ist der Natur der Sache nach nicht möglich. Es wurde deshalb von der Aufstellung eines detaillierten Voranschlages ganz abgesehen und an Stelle einer auf rationeller Basis beruhenden Ziffer ein willkürlich bestimmter Betrag in Ansatz gebracht. Bei derartigen Kalkulationen erscheint nämlich, wie von mehreren Seiten bestätigt wird, die Annahme

1) Vermutlich reicht der „Abdampf“ dieser 85 PS. auch aus, um die Temperatur der elektrischen Bäder konstant auf 80 bis 90 Grad zu halten.

zulässig, dass die Unkosten, welche durch die Umwandlung der chemischen Energie der Kohlen in elektrische verursacht werden, ungefähr eben so gross sind, wie die Kosten der in der gleichen Zeit verfeuerten Kohle, wenn man von mittleren Kohlenpreisen ausgeht.

Lässt man auch im vorliegenden Fall diese rohe Berechnungsweise gelten, so würden für je 100 kg verfeuerter Kohle noch 1,20 Mk., für 19200 kg somit 230,4 Mk. in Rechnung zu stellen sein. Dabei ist dann die Frage, ob die zum Betrieb der Pumpen u. s. w. erforderlichen 85 PS. direkt oder indirekt abgenommen werden, offenbar ziemlich belanglos.

Die Gesamtkosten des 24 stündigen Betriebes der 1000 pferdigen Anlage würden sich somit auf  $230,4 + 230,4 = 460,8$  Mk. belaufen. Um welchen Betrag diese Zahl bei Benutzung von Wasserkraft zu reduzieren ist, muss dahingestellt bleiben.

**2. Salzbedarf.** — 100 kg  $NaOH$  erfordern theoretisch 146,2 kg und bei Annahme eines Verlustes von 10 Prozent für in der fertigen kaustischen Soda enthaltenes  $NaCl$ , unlösliches u. s. w. 190 kg Steinsalz. Für 5000 kg  $NaOH$  sind somit 8000 kg Steinsalz notwendig, welche, pro 100 kg 1,50 Mk., 120 Mk. kosten. Steht gesättigte Soole zur Verfügung, so kann dieselbe eventuell direkt als Kathodenflüssigkeit dienen, wodurch, abgesehen von den sonstigen Vorteilen, die Kosten für das Lösen des Steinsalzes erspart werden.

**3. Bedarf an Kohlen zum Eindampfen der Laugen und zum Schmelzen der kaustischen Soda.** — Die Laugen enthalten in dem Zustand, in welchem sie von den Bädern kommen, pro Liter etwa 80 g  $NaOH$ , neben einer für die Rechnung nicht in Betracht kommenden Menge von Chlornatrium. Hieraus ergibt sich das Volumen der innerhalb 24 Stunden aufzuarbeitenden Laugen zu etwa 63 cbm.

Um eine an  $NaCl$  möglichst arme kaustische Soda zu erhalten, muss die Flüssigkeit zunächst auf etwa 1,45 spezifisches Gewicht eingedampft werden, wobei das auch in heißer konzentrierter Lauge schwer lösliche Kochsalz ziemlich vollständig ausfällt. Nach der Entfernung des Salzes, welches durch Abschleudern oder Nutschen von der anhängenden Lauge befreit und dann wieder den Bädern zugeführt wird, erfolgt das Entwässern oder Schmelzen der kaustischen Soda. Die Art und Weise, nach welcher elektrolytisch erzeugte Natronlauge verarbeitet wird, unterscheidet sich

somit nicht prinzipiell von dem Verfahren, nach welchem man festes Ätznatron aus kaustifizierter Soda-Lauge gewinnt, und können die in Lunge's „Handbuch der Soda-Industrie“, 2. Aufl., Bd. 2, S. 698, enthaltenen Daten unter Umständen ohne weiteres für die Kalkulation benutzt werden.

Zum Einengen schwacher Natronlaugen bis zum spezifischen Gewicht von 1,45 wird man heute ausschliesslich Vakuum-Verdampfapparate benutzen (Lunge l. c. S. 657), unter welchen diejenigen mit kontinuierlicher Satzabführung (Neumann und Esser, D. R.-P. Nr. 75421) für den vorliegenden Zweck besonders geeignet erscheinen.

In diesen Apparaten können nach den Angaben von Kaufmann („Zeitschr. d. Vereins Deutscher Ingenieure“ 1892, S. 805) mit 1 kg Kohle 20 kg Wasser aus dünnen Laugen verdampft werden. Da aus den Laugen zunächst etwa 50 cbm Wasser zu entfernen sind, so berechnet sich ein Bedarf von 2500 kg Kohlen, welche 30 Mk. kosten (die zur Erzeugung und Unterhaltung des Vakuums erforderlichen Kohlen sind in dem Energiebedarf eingeschlossen).

Das schliessliche Konzentrieren der Laugen und das Schmelzen der kaustischen Soda wird in offenen gusseisernen Kesseln vorgenommen. Hierfür ist nach Morrison (Lunge, l. c. S. 698) pro Tonne kaustische Soda 1 Tonne Kohlen erforderlich. Für 5000 kg kaustische Soda bedarf man somit 5000 kg Kohlen zum Preise von 60 Mk.

**4. Bedarf an gebranntem Kalk.** — Zur Herstellung von 100 kg Chlorkalk sind 60 kg, von 12500 kg somit 7500 kg gebrannter Kalk erforderlich. Stellt man die 100 kg gebrannten Kalk mit 1,50 Mk. in Rechnung, so beziffert sich die tägliche Ausgabe für Kalk auf 112,50 Mk.

**5. Emballage.** — Der Preis der zum Verpacken von 1000 kg kaustischer Soda notwendigen eisernen Trommeln betrug nach Lunge (l. c. S. 699) 16 Mk. Diese Zahl kann heute — namentlich, wenn man die Trommeln im eigenen Betrieb herstellt — unbedenklich auf 16 Mk. reduziert werden, so dass für die Emballage der täglichen Produktion an kaustischer Soda 60 Mk. einzusetzen sind.

Die Fastage für 1000 kg Chlorkalk stellt sich nach Lunge („Handbuch d. Soda-Industrie“, 1. Aufl., Bd. 2, S. 831 (auf 17 Mk.; für 12500 kg somit auf 212,50 Mk.

**6. Arbeitslöhne.** — Die Arbeitslöhne für die Herstellung von 100 kg kaustischer Soda aus Ammoniaksoda betragen nach Lunge

(2. Aufl., Bd. 2, S. 700) 0,90 Mk. Legt man diese Zahl auch der vorliegenden Kalkulation zu Grunde, so stellen sich die Löhne für das Eindampfen, Schmelzen und Verpacken der Tagesproduktion auf 45 Mk.

In Bezug auf die Arbeitslöhne für Chlorkalk findet sich eine Angabe in Lunge (1. Aufl., Bd. 2, S. 831), nach welcher sich die Löhne für 100 kg Chlorkalk beim Weldon-Verfahren einschliesslich Kessel- und Maschinenbetrieb auf 1 Mk. belaufen. Da aber im vorliegenden Fall die Löhne für den Kessel- und Maschinenbetrieb ausgeschieden sind und an dieser Stelle nur die Löhne für das Lösen und Sieben des Kalkes, für das Beschicken und Entleeren der Chlorkalkkammern oder eventuell für das Bedienen des mechanischen Chlorkalkapparates von Hasenclever<sup>1)</sup>, sowie für das Verpacken des fertigen Produktes in Betracht kommen, so wird man mit einem wesentlich geringeren Betrag ausreichen. Nimmt man die Hälfte der oben genannten Summe, 0,50 Mk., pro 100 kg Chlorkalk an, so sind insgesamt 62,50 Mk. auszuwerfen.

Was die übrigen Arbeiten, wie das Lösen des Salzes, das Füllen und Abziehen der Bäder, den Betrieb der Montejus; sowie die Handlangerdienste für Transport innerhalb der Fabrik u. s. w. betrifft, so ist man lediglich auf Schätzungen angewiesen. Man wird aber eher zu hoch, als zu niedrig greifen, wenn man hierfür ein Personal von 25 Mann einschliesslich Aufseher in Anschlag bringt, welche bei einem durchschnittlichen Tagelohn von 3 Mk. 75 Mk. kosten.

**7. Reparatur.** — Die Kosten der Reparatur für den nicht dem Kraftbetrieb dienenden Teil der Anlage werden in Ermangelung von Anhaltspunkten einschliesslich der Löhne für die Handwerker, sowie der Ausgaben für den Ersatz der Anoden und Diaphragmen u. s. w. willkürlich zu 1 Mk. per 100 kg Fabrikat angenommen, was bei 17500 kg die Summe von 175 Mk. pro Tag ergibt.

**8. Amortisation.** — Die Immobilien der Gesamtanlage bestehen — wenn man Wohnhäuser ausser Betracht lässt — aus: Verwaltungsgebäude, Kessel- und Maschinenhaus mit Schornstein, Löseraum, Gebäude für die elektrolytischen Bäder, Konzentrations- und Schmelzhalle, Chlorkalkhaus mit Schuppen, Magazinen, Werk-

<sup>1)</sup> Wenn sich der mechanische Chlorkalkapparat, wie behauptet wird, für konzentriertes Chlorgas nicht eignet, so würde sich vermutlich durch Verdünnen des Gases mit Luft bemerkbarer Chlorkalk herstellen lassen.

stätten, Arbeiter-Badeanstalt, Brunnenschacht u. s. w. Unter der Voraussetzung, dass die Gebäude einen Flächenraum von 12000 qm bedecken und dass das Überbauen von 1 qm durchschnittlich 30 Mk. kostet, würde die Bausumme 300000 Mk. betragen, wozu noch 40000 Mk. für die übrigen Erfordernisse (Brunnenschacht, Schornstein, Umgrenzung u. s. w.) treten.

Die fünfprozentige Amortisation von 400000 Mk. beträgt pro Jahr 20000 Mk.; pro Tag 57,15 Mk. Die (zehnprozentige) Amortisation der Kraftanlage ist in den täglichen Betriebskosten dieser Anlage inbegriffen, so dass hier nur der für die Amortisation der übrigen Einrichtung erforderliche Betrag zu ermitteln bleibt. Infolge des Mangels an Angaben über die Konstruktion und Anordnung der einzelnen Teile der Einrichtung, insbesondere der elektrolytischen Bäder, lassen sich auch die Kosten, Anschaffung, Fundamentierung und Montage nicht berechnen. Man ist deshalb, um überhaupt zu einem Resultat zu gelangen, genötigt, hierfür eine Summe in Ansatz zu bringen, für welche die Apparatur einschliesslich allem Zubehör zweifellos beschafft werden kann. Vergegenwärtigt man sich, dass neben elektrolytischen Bädern, deren Anoden aus Retortengraphit bestehen sollen, Vorrichtungen zum Lösen des Salzes, zum Eindampfen der Laugen, zur Herstellung des Chlorkalkes, zum Betrieb der Werkstätten u. s. w. vorhanden sein müssen, so wird unter Berücksichtigung der Grössenverhältnisse der Anlage die runde Summe von 600000 Mk. als reichlich, aber nicht als übermäßig hoch bemessen erscheinen. Amortisiert man, wie bei derartigen Anlagen üblich, mit 10 Prozent, so ergibt diese pro Jahr 60000 Mk. und pro Tag 171,42 Mk. Die Amortisation erfordert somit insgesamt 228,57 Mk.

Nachdem im Vorstehenden die Gestehungskosten von 5000 kg kaustischer Soda und 12500 kg Chlorkalk im einzelnen mit einem mehr oder weniger hohen Grad von Wahrscheinlichkeit nachgewiesen sind, sollen dieselben zusammengestellt und addiert werden.

1. Energiebedarf . . . . .	460,80	Mk.,
2. Salzbedarf . . . . .	120,00	"
3. Kohlenbedarf . . . . .	90,00	"
4. Kalkbedarf . . . . .	112,50	"
5. Emballage . . . . .	212,50	"
6. Arbeitslöhne . . . . .	182,50	"
7. Reparatur . . . . .	175,00	"
8. Amortisation . . . . .	228,58	"
Summa		1581,88 Mk.

Zu diesen Gestehungskosten kommen noch die Generalunkosten, zu welch letzteren die Gehälter für Vorstand, Betriebs- und Bureaubeamte, die Ausgaben für Vergütungen, Bureaukosten, Provisionen, Frachten, Versicherung, Krankenkasse, Wohlfahrts-einrichtungen, Steuern u. s. w. zu zählen sind.

Die Generalunkosten lassen sich nicht zum voraus berechnen; immerhin wird man dieselben bei einem Unternehmen der besprochenen Art auf etwa 25 Prozent (oder mehr) der Gestehungskosten zu veranschlagen haben.

Wenn man diese Kosten hinzu addiert, sieht man, dass Häussermann die Summe von 1975 Mk. für 17,5 Tonnen oder 113 Mk. für die Tonne kombinierter Produkte erreichen würde.

### c) Kalkulation Borchers.

Borchers spricht sich weniger bestimmt aus und nimmt an, dass die jährliche Pferdekraft zwischen 175 und 400 Mk. schwanken kann („Zeitschr. f. Elektrochemie“, Bd. 3, S. 114). Im Herbst 1896 gab er eine Übersicht über die Wertvermehrung, welche Kochsalz und Chlorkalium unter Zugrundelegung der damaligen Preisverhältnisse bei der elektrochemischen Verarbeitung erfahren, indem er die verschiedenen Daten, wie sie die Theorie gibt, und die von verschiedenen Autoren praktisch erhaltenen Ergebnisse alle auf eine elektrische Pferdekraft und ein Jahr ununterbrochenen Betriebes reduzierte und so einen Vergleich der verschiedenen Mitteilungen ermöglichte.

Die den nachfolgenden Berechnungen zu Grunde gelegten Preise waren die folgenden:

Kochsalz, für gewerbliche Zwecke 100 kg 1,60 Mk.,

Ätznatron (90 Prozent  $NaHO$ ) . . . . . 100 " 14,50 "

also reines  $NaHO$  . . . . . 100 " 16,00 "

Chlorkalk . . . . . 100 " 13,50 "

Nach Castner und Kellner	Bei Benutzung von
	Wasserkraft
	Dampfkraft
	Mk.

EMK. = 4 Volt pro Bad; elektrochemischer

Wirkungsgrad 88 bis 90 Prozent.

1 elektrische PS. pro Jahr . . . . .	Wert	80	175 bis 400
3051 kg Kochsalz . . . . .	"	48	48 . . . . .
2800 " Kalk . . . . .	"	42	42 . . . . .
		170	265 bis 490

Der Preis für die kombinierte Tonne

ist demnach . . . . . 25 40 bis 73

Man würde daraus erhalten:

Nach Castner und Kellner	Bei Benutzung von Wasserkräft Dampfkraft Mk. Mk.
2090 kg <i>NaHO</i> . . . . .	Wert 334 —
und 1847 „ Chlor, entsprechend	
4617 „ Chlorkalk . . . . .	" 633 —
	967 —
	Wertsteigerung 797 bis 477

### Bestehende Betriebe.

Von den zahlreichen, von uns beschriebenen Formen von Quecksilberzellen haben sich nur zwei in der Praxis erhalten: die Castner-Kellnersche und die Solvaysche. Erstere ist in Weston Point (Runcorn), Osternienburg und Niagara Falls im Gebrauch; letztere in Jemeppe (Belgien) und in Lissitschansk (Donetz). In Jaice (Bosnien) wird nach Kellnerschem Verfahren gearbeitet.

Über Bells Zelle, welche von der Pennsylvania Salt Manufacturing Co. in Wyandotte versucht wird, haben wir keine bestimmten Nachrichten. Die erste Einheit sollte 150 Tonnen Chlorkalk per Woche produzieren. Die von Parsons Turbinen gelieferte Kraft stammt von Kohlen, welche in Wyandotte 7 bis 8 Mk. die Tonne kosten.

Das Werk in Weston Point hat 292000 Lstr. gekostet und das Kapital der Gesellschaft ist auf 450000 Lstr. erhöht worden. Der Betrieb hat mit 1000 PS. begonnen. Die damalige Leistungsfähigkeit betrug wöchentlich 30 Tonnen Ätzatron und 70 Tonnen Chlorkalk. Im Juli 1898 sollte sie auf 120 und 280 gebracht werden, aber erst im Jahre 1899 waren die Vergrösserungen beendet und im Jahre 1900 im Betrieb.

Die Kessel und Dampfmotoren sind vor zwei Jahren wenigstens teilweise durch Gasmotoren und Monds Gasgénératoren ersetzt worden.

Nach Nernst und Borchers („Jahrbuch der Elektrochemie“ 1901) scheint das Werk der Castner Kellner Alkali Co. von den englischen elektrochemischen Alkaliwerken das erfolgreichste gewesen zu sein. Hierzu ist noch zu bemerken, dass, da das Klima von Runcorn verhältnismässig milde ist und Frost und Schnee sehr selten sind, die Gebäude daher in leichter Bauart errichtet werden konnten.

J. W. Swan teilt über dieses Werk im „Journal of the Society of Chemical Industry“, Bd. 20, S. 663, nachstehendes mit:

„Dank der Gefälligkeit der Direktoren der Castner-Kellner-Gesellschaft habe ich verschiedene Fabriken in Weston Point besuchen können. Es ist dort eine chemische Fakrik im vollen Betrieb, welche 4000 Pferdekräfte verwendet und eine grosse Menge sehr reine kaustische Soda und sehr starken Chlorkalk, sowie eine grosse Menge Natrium und Derivate desselben produziert, und zwar ohne Schaden und Belästigung für die Umgebung. Die Fabrik hat vier sehr hohe Essen, welche aber fast keinen Rauch abgaben. Von den Kesseln herrührende Asche und ein sehr leichter aus den Essen sich entwickelnder Nebel, das waren zur Zeit meines Besuches die einzigen Abfallprodukte. Die festen Stoffe der Sole, welche aus den benachbarten Salinen mittels einer Rohrleitung in die Fabrik geleitet wird, werden vollständig in wertvolle Produkte umgewandelt.

Die Chlorkalkfabrik bedeckt 2 Acres, und ich glaube, es ist die grösste der Welt.“

Die Solvay-Werke in Osternienburg arbeiteten anfangs nach Castnér, und zwar mit 1000 PS. und naturgemäß in erster Linie mit Chlorkalium, da das elektrochemische Äquivalent des Kaliums wesentlich höher ist, als das des Natriums und auch die Kaliumverbindungen in weit höherem Preise stehen, als diejenigen des Natriums. Jetzt haben diese Werke die Kalifabrikation aufgegeben und arbeiten mit 1500 PS., welche von Dampfmaschinen geliefert werden.

Die Mathieson Alkali Co. erbaute ihre Anlage in den Jahren 1896/1897, betrieb sie aber erst seit Oktober 1899 mit der ganzen verfügbaren Kraft von 2000 HP. Im Jahre 1900 wurde sie mit der Castner Electrolytic Alkali Co. vereinigt und ist auf 6000 HP. ausgebaut worden. 22 Wagnersche Transformatoren von 100 Kilowatt bringen die Spannung von 2200 Volt auf die nötige sekundäre Spannung, welche zwischen 148 und 181 Volt schwanken kann („Electrical Review“, 7. September 1901).

„Chemical Trade Journ.“, Bd. 30, Nr. 765 schreibt:

Die Castner Electrolytic Alkali Co. in Niagara Falls, New York, hat das in England erworbene Geld darauf verwendet, ihre Fabrik zu vergrössern und wird bald 6000 Pferdekräfte verwenden können. Die erste Einrichtung mit 2000 Pferdekräften hat jetzt zwei Jahre lang fast kontinuierlich funktioniert und wenn

auch augenblicklich der erzielte Gewinn gering ist, so wird die vergrösserte Einrichtung mehr einbringen. In der ersten Hälfte des verflossenen Jahres war der Durchschnittsgewinn 10000 Dollars monatlich; seitdem ist der Preis für Ätznatron gestiegen, dagegen der für Chlorkalk gefallen.

Anfänglich waren 510 Zellen vorhanden. Jede Zelle arbeitet mit 630 Amp. bei 4,3 Volt.

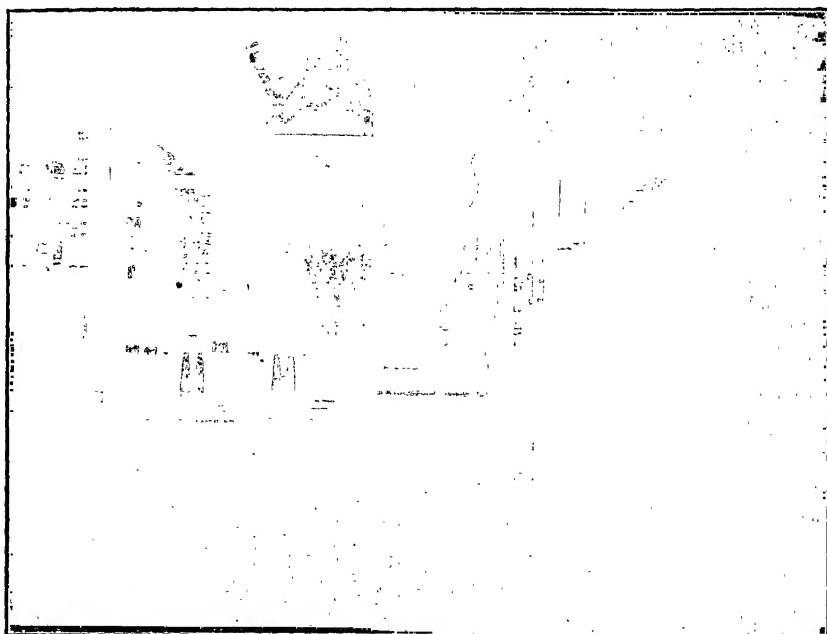


Fig. 161. Ansicht der Maschinenhalle von Solvay & Co. in Jemeppe.

Die Zelle ist ein Schieferkasten, 4 Fuss breit, ebenso lang und 6 Zoll tief (Castners erste Zellen waren 6 Fuss lang und 3 Fuss breit). Zwei vertikale, fast bis auf den Boden reichende Zwischenwände teilen die Zelle in drei Teile, jeder 15 Zoll breit und 4 Fuss lang. Der Boden ist mit Quecksilber bedeckt. Die Kohlenanoden wurden der Quecksilberfläche bis auf  $\frac{1}{2}$  Zoll genähert, um die Spannung zu ermässigen. Es sind runde Stücke, zwölf in jeder Aussenzelle, je 1 Zoll dick und 11 Zoll lang, vorhanden. Sie halten ein bis zwei Jahre. Die Mittelzelle (Amalgamzersetzungszelle) war mit einer aus 20 Stahlblechen zusammengesetzten Kathode versehen, die jetzt durch Drahtgitter (nach Mauran) ersetzt ist.

Die schaukelnde Bewegung findet einmal in der Minute statt. Die Stromdichte beträgt 12 Amp/qdm, an den Graphitanoden etwa 16 Amp/qdm. Die Stromausbeute soll sich 90 Prozent sehr nähern.

Sobald die Natronlauge 30 Grad Baumé zeigt, wird sie abgezogen und durch Wasser ersetzt. Die Temperatur der Zelle steigt nur selten bis 40 Grad und ist eine künstliche Kühlung also überflüssig.



Fig. 162. Ansicht der Elektrolyseurhalle von Solvay & Co. in Jemeppe.

In 24 Stunden sollen angeblich verarbeitet, bezw. gewonnen werden (in Pfund):

	Pro Zelle	Pro 510 Zellen	Pro Pferdekraft
Salz, zersetzt . . .	65,25	35200 (?)	17,6
Natronhydrat, erhalten	44,62	24100	12,0
Chlorkalk (36 Grad)	111,54	60200	30,1

Danach müsste man jährlich 12000 Tonnen Produkte darstellen, und wenn die Anlage verdreifacht ist, 36000 Tonnen; die Zahlen scheinen uns etwas zu hoch geschätzt, und jedenfalls erhält man für 36 Tonnen kaustische Soda praktisch nicht mehr als 75 Tonnen Chlorkalk und nicht 90 Tonnen.

Analyse des Ätznatrons.

			Nach Castner
$NaOH$	97	bis 99 Prozent,	97,58 Prozent,
$Na_2Co_3$	1	" 2 "	2,37 "
$NaCl^1)$	0,3	" 0,8 "	0,05 "
$Na_2SO_4^2)$	0,03	" 0,1 "	
$Na_2SiO_3^3)$	0,05	" 0,01 "	

Die Firma Solvay & Co. hat eine Fabrik in Jemeppe (Belgien), wo sie mit einem selbst ausgearbeiteten, von Castners

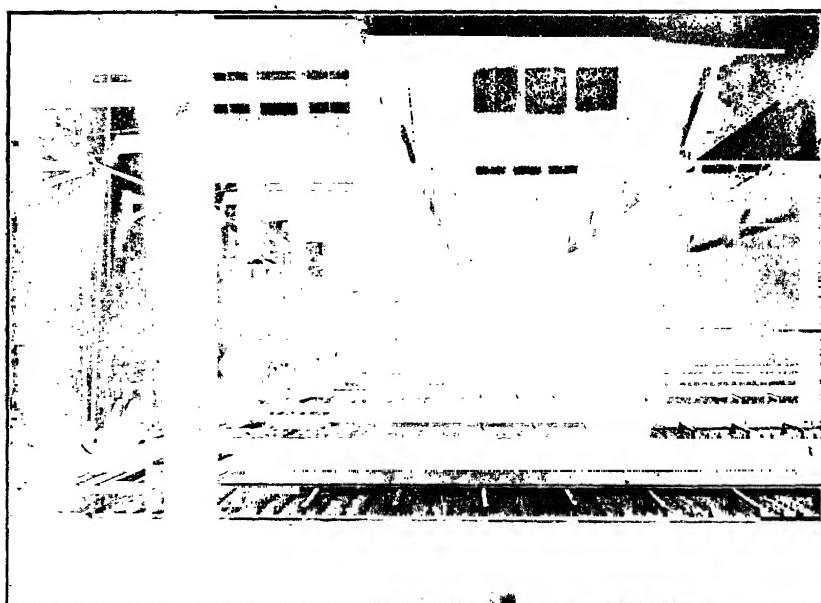


Fig. 163. Ansicht des Elektrolyseurraumes von Solvay & Co. in Jemeppe.

Methode prinzipiell verschiedenen Verfahren arbeitet. 1500 PS. werden benutzt (Dampfkraft). Dieselbe Firma besitzt eine ganz ähnliche Einrichtung in Lissitschansk (Donetz) ebenfalls mit 1500 PS.

Die erste Anlage nach rein Kellnerschem System wurde endlich im Anschluss an die Wasserkraft der Bosnischen Elektrizitäts-A.-G. in Jaice erbaut, und zwar vorläufig mit 1000 PS.

1) Aus undichten Stellen der Zellenwände und infolge des Kriechens der Kochsalzlösungen zwischen Quecksilber und Zwischenwand.

2) Aus dem Wasser.

3) Aus den Schieferwänden.

Die elektrischen Anlagen hierzu wurden von der Elektrizitäts A.-G. vormals Schuckert & Co. in Nürnberg geliefert. Später ist die Anlage in den Besitz der Stromlieferantin übergegangen. Nach Angaben Askanasys funktioniert sie vortrefflich und wirft erheblichen Gewinn ab. Wegen des beschränkten Raumes und des sehr niedrigen Preises für die Triebkraft wird dort mit hoher Stromdichte und nur 36 Zellen gearbeitet. Die hierdurch entstehende Temperaturerhöhung erfordert das Abkühlen der Soole durch das kalte Wasser des Falles.

Tabelle 5.  
Alkaliwerke mit Quecksilberkathoden im Jahre 1904.

Firma	Ort	Kraft	PS.	Gewichts-Produktion in Tonnen
Bosnische Elektrizitäts A.-G. . .	Jaice	Wasser	1000	4 000
Castner Kellner Alkali Co. . . .	Weston Point	Dampf- u. Gasmotor	4000	18 000
Curletti & Erba . . . . .	Brescia	Wasser	im Bau <sup>a)</sup>	
Deutsche Solvay-Werke . . . . .	Osternienburg	Dampf	1500	6 000
Mathieson Alkali Works-Castner	Niagara Falls	Wasser	6000	25 000
Meister Lucius & Brüning . . . .	Gersthofen	Wasser	im Bau	
Lubimoff-Solvay & Co. . . . .	Lissitchansk	Dampf	1500	6 000
Solvay et Cie. . . . .	Jemeppe	Dampf	1500	6 000

Dies sind die einzigen Fabriken, in denen das Quecksilberverfahren industriell arbeitet. Sie haben zusammen 15000 Pferdekräfte und eine ungefähre Produktion von 20000 Tonnen Ätznatron und der entsprechenden Menge von Chlorkalk.

## VI. Kapitel.

### Tabellen zum I. Abschnitt.

Tabelle 6<sup>1)</sup>.

#### Leitvermögen von $KCl$ und $NaCl$ .

Die Tabelle bezieht sich auf eine Temperatur der Lösungen von 18 Grad C.  $P$  = Gewichtsprozente des wasserfreien Elektrolyten in 100 Teilen der Lösung.  $\eta$  = Anzahl Gramm - Äquivalente im Kubikzentimeter der Lösung; bei der Rechnung nach Gramm - Äquivalenten und Liter ist also

$$m = 1000 \eta \text{ die Konzentration oder } v = \frac{1}{m} \text{ die Verdünnung.}$$

$S$  = Spezifisches Gewicht der Lösung bei 18 Grad C.

$$x_{18} = \text{Leitvermögen in } \frac{1}{\Omega \text{ cm}} \text{ bei 18 Grad C.}$$

1) Aus Kohlrausch und Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte. Verlag von Teubner, Leipzig 1898.

2) Ende 1905 in Betrieb gesetzt.

Der Temperaturkoeffizient gibt in Bruchteilen von  $x_{18}$  die Änderung von  $x$  auf +1 Grad C., und zwar die mittlere Änderung zwischen 18 und 26 Grad.

Elektrolyt	P in Prozent	$1000 \eta$ (m; 1/v) Gramm-Äqui- valent in Liter	$S \frac{1}{4}$ $t = 18$ Grad C.	$10^4 x_{18}$	$\frac{x}{x_{18}} \left( \frac{dx}{dt} \right)_{26}$
$KCl$	5	0,691	1,0308	690	0,0201
	10	1,427	1,0638	1359	0,0188
	15	2,208	1,0978	2020	0,0179
	20	3,039	1,1335	2677	0,0168
	21	3,213	1,1408	2810	0,0166
$NaCl$	5	0,884	1,0345	672	0,0217
	10	1,830	1,0707	1211	0,0214
	15	2,843	1,1087	1642	0,0212
	20	3,924	1,1477	1957	0,0216
	25	5,085	1,1898	2135	0,0227
	26	5,325	1,1982	2151	0,0230
	26,4	5,421	1,2014	2156	0,0233

$10^4 H_{18}$

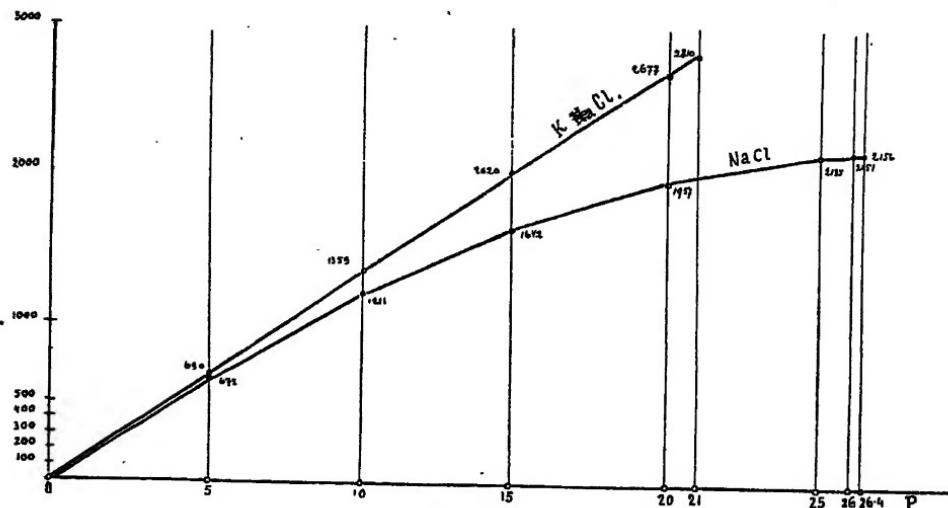
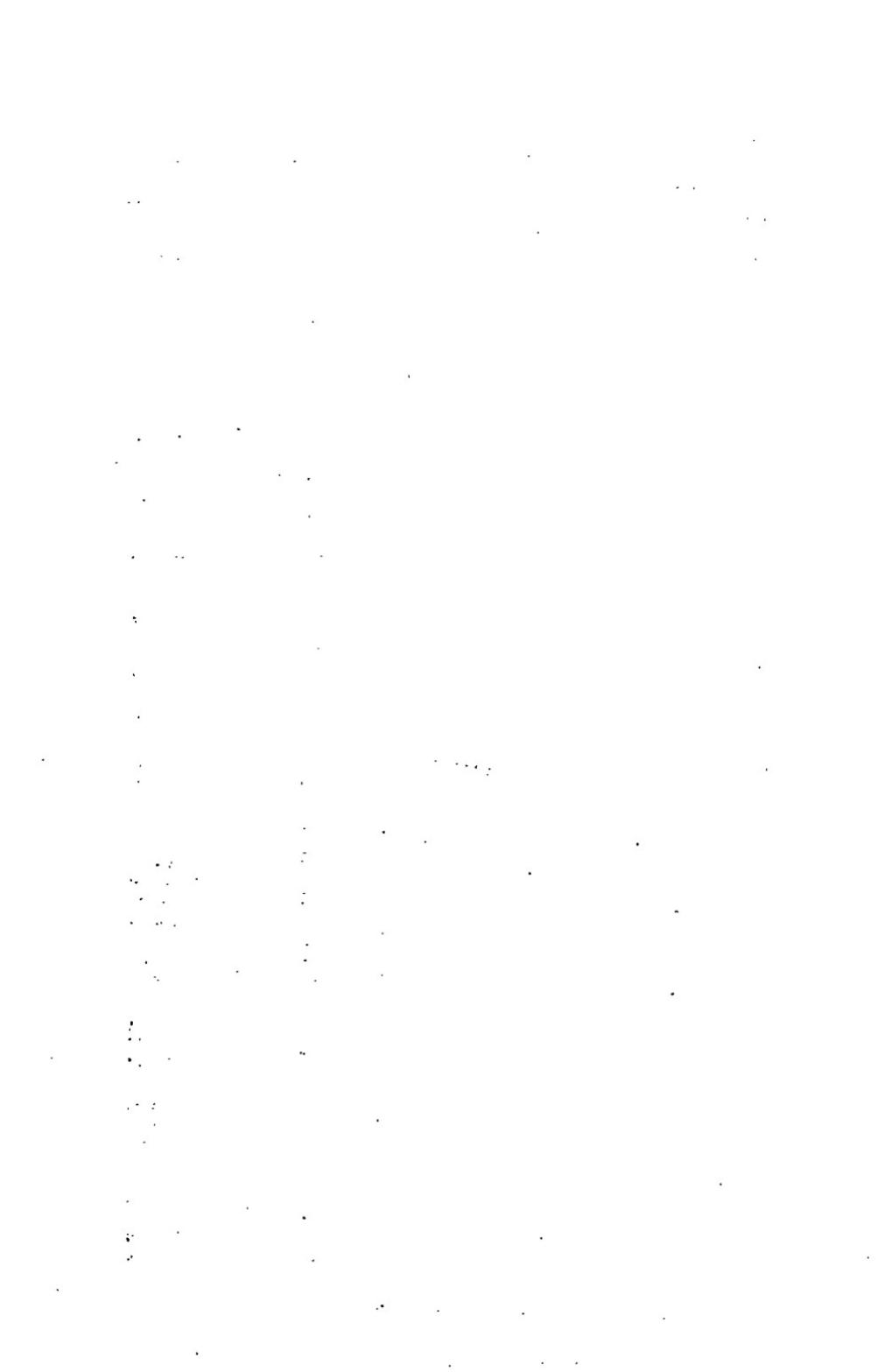


Fig. 164.

Tabelle 7.  
Spezifische Gewichte von  $KCl$ - und  $NaCl$ -Lösungen.

Elektrolyt	Nach	Temperatur	Prozent	Spezifisches Gewicht
$KCl$	Gerlach <sup>1)</sup>	15 Grad C.	1	1,006 50
			2	1,013 00
			3	1,019 50
			4	1,026 00
			5	1,032 50
			6	1,039 16
			7	1,045 82
			8	1,052 48
			9	1,059 14
			10	1,065 80
			11	1,072 71
			12	1,079 62
			13	1,086 54
			14	1,093 45
			15	1,100 36
			16	1,107 50
			17	1,114 65
			18	1,121 79
			19	1,128 94
			20	1,136 08
			21	1,143 48
			22	1,150 88
			23	1,158 28
			24	1,165 68
$NaCl$	—	13 Grad C.	1	1,007 25
			2	1,014 50
			3	1,021 74
			4	1,028 99
			5	1,036 24
			6	1,043 66
			7	1,051 08
			8	1,058 51
			9	1,065 93
			10	1,073 35
			11	1,080 97
			12	1,088 59
			13	1,096 22
			14	1,103 84
			15	1,111 46
			16	1,119 38
			17	1,127 30
			18	1,135 23
			19	1,143 15
			20	1,151 07
			21	1,159 31
			22	1,167 55
			23	1,175 80
			24	1,184 04
			25	1,192 28
			26	1,200 98

1) Zeitschr. f. analyt. Chemie, Bd. 8, S. 281.



II. Abschnitt.

**Verfahren mit geschmolzenen  
Metallkathoden.**

---



## I. Kapitel.

### Allgemeines.

---

Die Elektrolyse von Chloralkalien in geschmolzenem Zustand reicht bis auf die Arbeiten Davys und Bunsens zurück, denen es gelang, auf diesem Wege die Alkalimetalle darzustellen. Mit geschmolzener Kathode scheint Rogers (Proceedings of the Wisconsin Natural History Society [1889]) als erster gearbeitet zu haben. Da wir es aber in der vorliegenden Veröffentlichung nur mit Verfahren zu tun haben, bei welchen das Alkalimetall nur intermediär in metallischem Zustand auftritt, d. h. legiert mit dem geschmolzenen Kathodenmetall, aus welcher Legierung es unter Regenerierung des Kathodenmetalles in Alkalilauge übergeführt wird, so werden wir von dem Verfahren von Grabau (D. R.-P. Nr. 56230), Borchers, Werdermann, Burghardt, Roepper, Schöll u. s. w., ferner von Hetherington, Hurter und Muspratt nicht zu reden haben, die geschmolzenes Blei als Kathode verwenden, aber nicht Chloride, sondern Hydrate anwenden. Die Elektrolyse der geschmolzenen Chloralkalien behufs Darstellung von Chlor einerseits und glatter Überführung des entsprechenden Alkalimetalls in Ätzalkali anderseits ist theoretisch sehr verführerisch, denn die nötige elektrische Energie ist nicht höher als für irgend eine andere elektrolytische Metallgewinnung, und man hat den Vorteil einer viel grösseren Leitfähigkeit der Bäder, so dass man sehr starke Ströme durch relativ kleine Apparate leiten kann; aber in der Praxis waren die zu überwindenden Schwierigkeiten sehr gross.

---

II. Kapitel.

## Praktische Schwierigkeiten.

Grabau hatte schon im Jahre 1889 die Neigung zur Bildung eines Subchlorürs beobachtet, die ernste Störungen verursacht. Es scheint sich auf Kosten der ersten frei werdenden Teile des Natriums zu bilden und auf das übrige Salz zu reagieren, wenn die Temperatur hoch genug ist. Dieses Subchlorür soll ein sehr schlechter Leiter sein und den Widerstand des Bades bis zum völligen Aufhören der Elektrolyse steigern (Werdermann, engl. Patent, Nr. 1873, 1933 und 1934).

Seinerseits berichtet Hulin („Zeitschr. f. angew. Chemie“ 1898, S. 159): „Auch löste sich ein Teil des Alkalis als Subchlorür in der Schmelze und gelangte so an die Anoden, wo es mit dem Chlor in Verbindung trat und eine starke Temperaturerhöhung hervorrief, welche sich in einem dem Siedeprozess ähnlichen Vorgang äusserte. Die Anode wurde nicht mehr von der Schmelze benetzt und der Strom zeitweise unterbrochen. Dabei tritt dann auch häufig eine Lichterscheinung auf, die durch Bildung einer Gashülle um die Anode, bei starker Anodenstromdichte zu erklären ist. Die Spannung steigt dabei auf 30 Volt, und es bildet sich ein Lichtbogen zwischen Anode und Blei.“

Zur Beseitigung dieser Erscheinung kann entweder die Spannung dadurch verkleinert werden, dass man die Elektroden für einen Moment durch einen metallischen Leiter kurz schliesst oder indem man die Anode für kurze Zeit aus dem Bade hebt. Natürlich ist dies keine Remedy, welche eine technische Anwendung des Verfahrens ermöglichen würde.“

Die Verwendung von geschmolzenem Blei als Kathode, welche anscheinend zum ersten Mal (?) von Stoerck (D. R.-P. Nr. 68 335 [1892]) patentiert wurde, schien der Schmelzmethode förderlich sein zu sollen. Das Blei jedoch bedeckte sich nach einiger Zeit mit einer Schicht einer sehr natriumreichen Legierung, die sich auch beim Umrühren nicht mit dem Blei vermischt, sondern sich von dem übrigen Metall ablöste und an der Oberfläche verbrannte.

„Die Abscheidung einer homogenen Legierung von Blei und Natrium, die schwerer ist als der Elektrolyt, geschieht dadurch, dass neben den Kohlenanoden Kästen aus Kohle oder schwer schmelzbarem Material in die Schmelze eingetaucht werden, die

Blei enthalten. Etwas Bleichlorid ist in dem Chlornatrium gelöst. Die mit Blei gefüllten Kästen werden mit den Anoden so verbunden, dass ein Teil des Stromes durch letztere geht, wobei Chloorentwicklung eintritt. Ein genau regulierbarer Teil des Stromes wird so abgezweigt, dass das Blei in den Kästen als Anode dient und bewirkt, dass so viel Bleichlorid sich bildet und in dem geschmolzenen Chlornatrium löst, als durch den Strom zersetzt wird. Als Kathode dient wieder das auf dem Boden des Schmelzgiegels befindliche Blei.

Da sich bei der Elektrolyse des bleichloridhaltigen Chlornatriums immer eine Bleinatriumlegierung abscheidet, die schwerer ist als die Schmelze, ist es nicht nötig, die Wände des eisernen Schmelzgefäßes mit einem isolierenden Material zu überziehen, was um so wichtiger ist, als es sehr schwierig gewesen wäre, ein derartiges, allen Anforderungen entsprechendes Material aufzufinden.

Bei den in grösserem Massstab ausgeführten Versuchen wurde nach Hulin ein Strom von 7 Volt Betriebsspannung und eine Stromdichte von etwa 7500 Amp. pro Quadratmeter angewandt. 12 Prozent des Stromes dienten zur Zersetzung des Bleichlorids. Für jede Pferdekraftstunde wurden dabei 81 g reines Chlor und 54 g Natrium in Form der Bleinatriumlegierung erhalten. Diese Legierung enthält etwa 23 bis 25 Prozent Natrium; sie ist sehr spröde, hat graue Farbe und, je nach dem Gehalt und der Darstellungsart, muscheligen oder körnigen Bruch und ist meist kristallinisch. Das spezifische Gewicht ist 3 bis 3,3. Legierungen von 30 Prozent Natrium und mehr entzünden sich von selbst an der Luft. Die Überführung des Natriums der Legierung in Ätznatron geschieht in der Weise, dass man nach dem Gegenstromprinzip die frischen Legierungen mit den konzentriertesten Lösungen und die nahezu erschöpften Legierungen mit reinem Wasser auszieht. Dadurch wird auch die allzu stürmische Einwirkung von reinem Wasser auf natriumreiche Legierungen vermieden, und man erhält direkt, ohne Eindampfung, Lösungen mit 750 bis 800 g Ätzkali im Liter. Die Lösungen sollen bei sorgfältiger Regulierung der Auslaugung kein Blei enthalten und auch frei von Chlor, Sulfat und Sulfid sein; nur eine Spur Mangan soll sich darin befinden. Das Blei wird nach der Auslaugung wieder als Kathode benutzt. Der Bleiverlust soll weniger als 0,5 Prozent, der Chlornatriumverlust durch Verflüchtigung u. s. w. nur 4 Prozent betragen.“

Es war endlich besonders schwer, Materialien zu finden, die zugleich gegen Hitze, geschmolzene Salze, natriumhaltiges Blei und Chlorgas widerstandsfähig waren. Daher waren auch die Versuche auf diesem Wege weniger zahlreich und ist die Zahl der Patente geringer.

---

### III. Kapitel.

## Beschreibung der patentierten Verfahren in alphabetischer Reihenfolge.

---

### i. Acker.

- Patentiert: Deutschland, Nr. 107226 vom 6. Juli 1898;  
" " 110548 " 29. März 1898;  
" " 117358 " 22. August 1899;  
" " 118049 " 22. " 1899;  
" " 118391 " 22. " 1899;  
" " 119361 " 22. " 1899;  
England, Nr. 6636 vom 18. März 1898;  
" " 6637 " 18. " 1898;  
" " 16935 " 21. August 1899;  
" " 16947 " 21. " 1899;  
" " 16963 " 21. " 1899;  
Frankreich, Nr. 291910;  
" " 291911;  
Vereinigte Staaten, Nr. 623691;  
" " " 623692;  
" " " 623693;  
" " " 649565;  
" " " 674691;  
" " " 743410.

Ackers ältestes D. R.-P. Nr. 110548 lautet nach dem Patentblatt: Eine Legierung von gewünschtem Alkali-, bzw. Leichtmetallgehalt soll dadurch hergestellt werden, dass bei der Vortüberführung des als Kathode dienenden geschmolzenen Schwermetalles an den Anoden dieses Schwermetall derart geführt wird, dass die auf der horizontalen Oberfläche infolge der elektrolytischen Wirkung gebildete Legierung sofort nach ihrer Entstehung weg- und in

einen mit dem Elektrolyseraum kommunizierenden Raum geführt wird, wo das alkalireichere Metall sich über dem schwereren alkaliärmeren Metall infolge des verschiedenen spezifischen Gewichtes überschichten wird, derart, dass dieses schwerere Metall in den kommunizierenden Schwermetallraum des Zersetzungsbhälters zurückwirken kann, um alsdann wieder an die wirksame Oberfläche der Kathode geführt werden zu können. Sorgt man nun dafür, dass in dem Elektrolyseraum die geschmolzene Schicht des zu zersetzenen Leichtmetallsalzes und die darunter befindliche Schicht des geschmolzenen Schwermetalles durch entsprechende Zuführung beider Materialien möglichst gleich hoch bleiben, und dass in dem mit dem Zersetzungsräum kommunizierenden Schichtungsraum an entsprechender Höhe ein Überlauf angeordnet wird, so erreicht man, dass auch in dem Schichtungsraum in dieser Höhe des Überlaufes sich eine Legierung von annähernd gleichem spezifischen Gewicht, also auch gleichem Leichtmetallgehalt befinden und hier abfliessen wird, weil der Flüssigkeitsdruck in diesem Schichtungsraum dem, wie soeben erläutert, in dem Zersetzungsräum zweckmässig gleichmässig gehaltenen Flüssigkeitsdruck entsprechen muss.

Der offizielle Auszug aus dem D. R.-P. Nr. 107226 lautet:

Die Alkalimetall-Bleilegierung wird mit direktem Dampf behandelt, wobei das gebildete Alkalihydroxyd sofort nach seiner Bildung entfernt und von der weiteren Berührung mit dem Dampf ausgeschlossen und dadurch gehindert wird, mehr als eine Spur von Feuchtigkeit aufzunehmen. Der gebildete Wasserstoff kann aus dem Apparat durch den offenen Deckel entweichen, ohne dass atmosphärische Luft eintritt. Das Blei wird in reinem metallischen Zustand, frei von Alkalimetall und geeignet zur Herstellung neuer Legierungen, wieder gewonnen. Der Hauptbehälter ist in einem Ofen so angeordnet, dass sein Inhalt geschmolzen gehalten werden kann. Es sind geeignete Rohrverbindungen zur Ableitung des Inhaltes angebracht.

Das D. R.-P. Nr. 117358 betrifft die nachfolgenden Verbesserungen<sup>1)</sup>:

Die schematische Darstellung Fig. 165 bis 167 zeigt die Wirkungsweise des Apparates. Der als Kathode dienende Boden des seitlich mit basischem Material ausgefüllten Ofens besteht aus Gusseisen. Die unter der geschmolzenen Salzschicht S befind-

1) Siehe „Zeitschr. f. Elektrochemie“, Bd. 7, S. 778.

liche Alkalimetall-Legierung  $L$  kommuniziert durch eine Öffnung  $O$  mit einem Rohr, das in einem Kessel  $K$  endet. Bei der aspiratorenartigen Erweiterung  $A$  wird während der Elektrolyse Dampf aus  $D$  eingeblasen, der das flüssige Metall mit sich reisst, in den Kessel hineindrückt und das Niveau der Legierung dort über dasjenige

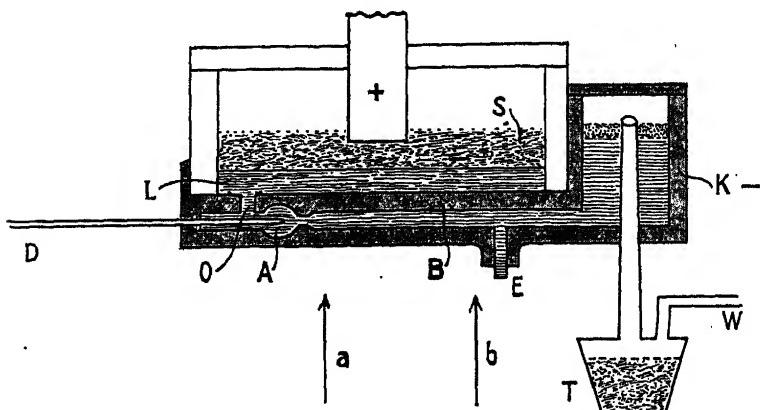


Fig. 165.

der Kathodenschicht im Ofen emportreibt. Die Zerlegung der Legierung findet auf dem Wege durch das Rohr statt. Das gebildete Ätzalkali sammelt sich in  $K$  oben an und fliesst durch

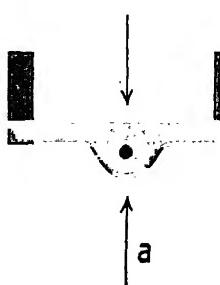


Fig. 166.

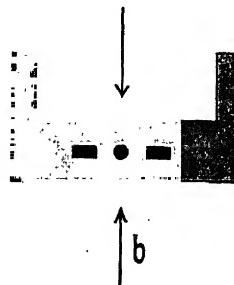


Fig. 167.

ein vertikales Rohr nach  $T$  ab; der Wasserstoff entweicht durch  $W$ . Die an Alkalimetall verarmte Legierung in  $K$  fliesst durch zwei, seitlich von dem Zerlegungsrohr angebrachte Kanäle (siehe den Schnitt nach  $b$ ), die durch Bohrungen  $B$  mit dem Ofeninnern in Verbindung stehen, zu  $L$  zurück, Bodenplatte, Rohr-, Kessel- und Kanalwandung sind aus einem Stück gegossen, was die Übertragung der Reaktionswärme (aus der Zersetzung des Wasserdampfes) auf den Inhalt der Zersetzungszelle erleichtern soll.

Eine zweite Ausführungsform wird im D. R.-P. Nr. 118049 (vom 22. August 1899) beschrieben (Fig. 168 u. 169). Durch *O* gelangt das alkalimetallhaltige Blei in den Kanal *K*, aus welchem es durch die saugende Wirkung des bei *A* eingeblasenen Dampfes im Rohr *Z* emporgehoben und gleichzeitig zersetzt wird. Am oberen Ende von *Z* fliesst das verarmte Blei über und durch *B* in die Zersetzungszelle zurück. In der Fig. 169 ist die Vorrichtung *A* vergrössert gezeichnet; der bei *e* einströmende Dampf reisst bei seinem Austritt aus *a* das zwischen *A* und *Z* befindliche mit sich nach oben. Durch *U* wird der Wasserstoff und das Alkali entfernt.

Schliesslich hat Acker (D. R.-P. Nr. 118391 vom 22. August 1899) noch eine weitere Verbesserung angebracht. In einem, seitlich

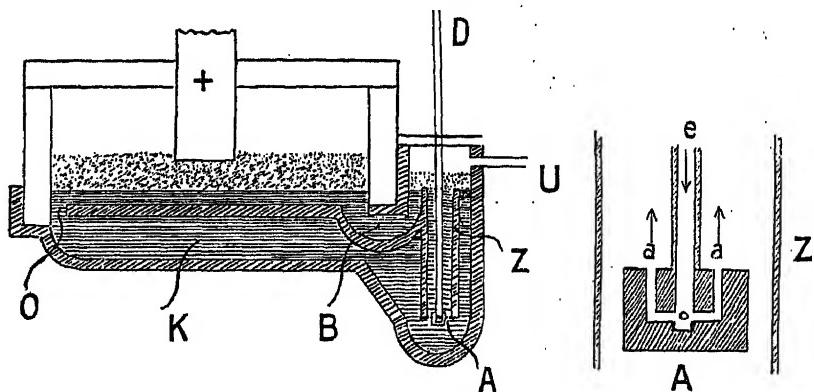


Fig. 168.

Fig. 169.

von der Zersetzungszelle befindlichen und mit ihr durch ein Rohr kommunizierenden Gefässe wird der Wasserstoff mit einem Gebläsebrenner verbrannt und die Stichflamme auf die Oberfläche frischer Beschickung gerichtet, welche hierbei vorgewärmt und geschmolzen wird und so dem Elektrolyten zufliest.

Im D. R.-P. Nr. 119361 vom 22. August 1899 (Zusatz zum Patent Nr. 117358 vom 22. August 1899) ist das Verfahren (Patent Nr. 117358) zur Gewinnung von Ätzalkali durch Behandlung von durch feuerflüssige Elektrolyse hergestellten Legierungen aus Alkalimetallen und Schwermetallen mit Dampf dahin abgeändert, dass nur die Oxydation des Alkalimetalls der Legierung durch den Dampf auf dem Wege durch das mit dem elektrolytischen Behälter kommunizierende Kanalsystem erfolgt. Die Bewegung der Masse wird durch eine mechanische Bewegungsvorrichtung hergestellt und unterhalten, deren Wirkung eventuell durch die lebendige Kraft

des Dampfes unterstützt werden kann. Die Einrichtung zur Ausführung dieses Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, dass in das beiderseitig mit dem elektrolytischen Behälter kommunizierende Kanalsystem, in welches der Dampf zur Oxydation des Alkalimetallies der Legierung eingeleitet wird,

eine mechanische Bewegungsvorrichtung zur Erzeugung einer Zirkulation durch das Kanalsystem eingeschaltet ist.

Etwas abweichend lautet das erste englische Patent Ackers Nr. 6637 vom Jahre 1898<sup>1)</sup>.

Ein Ofen aus Magnesitstein (Fig. 170 u. 171), in den ein Zylinder *G* aus gleichem Material eingesetzt ist, wird oben durch einen gemauerten, verschiedentlich durchlöcherten Deckel verschlossen. Auf diesen wird eine hohe Schicht von Kochsalz *W* geladen, das durch Öffnungen *V* in den äusseren Raum *I* des Ofens eingefüllt wird; außerdem führen durch den Deckel die Anoden *R*. Durch ein Rohr *O*, das in den Boden des Ofens eingesetzt ist, führt eine

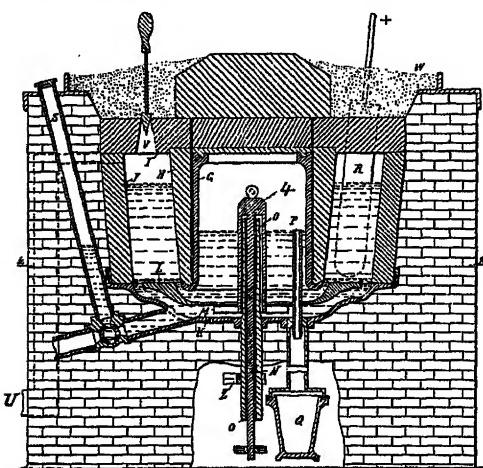


Fig. 170.

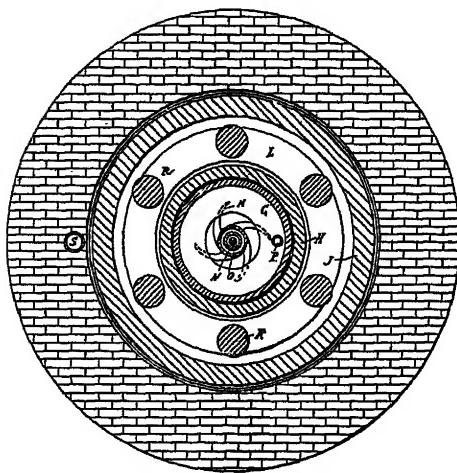


Fig. 171.

Welle *N*, welche an ihrem oberen Ende die Glocke *4* trägt. Letztere ist an ihrem unteren Rande mit Schraubenflügeln *M* versehen. Lager und Riemscheibe der Welle befinden sich ausserhalb des Ofens. Die Stromzuführung wird durch den Schleif-

1) Siehe „Zeitschr. f. Elektrochemie“, Bd. 5, S. 351.

kontakt *Z* vermittelt. Um den Ofen in Tätigkeit zu setzen, wird von aussen durch das Rohr *S* geschmolzenes Blei zugegeben, bis die innere Platte *L* bedeckt und der innere Zylinder *G* daher verschlossen ist. Dann wird der Strom angedreht, die Anoden in das flüssige Metall gesenkt und eine davon zwecks Bildung eines Flammenbogens zurückgezogen. In diesem Augenblick füllt man schnell das Salz ein, das durch den Bogen zum Schmelzen gebracht wird und als Leiter wirkt. Die Schmelze verteilt sich rings um den äusseren Zylinder *I*, wo auch die übrigen Anoden emporgehoben werden. Durch den Strom wird das Salz in Chlor, das durch die Röhre *U* abgeleitet wird, und in Natrium, das mit dem geschmolzenen Blei zu einer Legierung zusammentritt, geschieden.

Durch langsame stetige Bewegung der Achse *N* und der Schraubenflügel *M* wird das schwerere Blei in den Raum zwischen der Pfanne *L* und dem Zylinder *G* gezogen und wird hier in Berührung mit dem geschmolzenen Kochsalz zur Elektrode, während die leichtere Legierung emporsteigt und den Zylinder *G* anfüllt. In bestimmten Zwischenräumen wird zum Ersatz des zersetzen Kochsalzes neues Salz zugegeben; das fortwährend leichter werdende Metallgemisch steigt in *G* bis zu einer, der Höhe der äusseren Salzmasse entsprechenden Höhe und fliesst von hier durch den Überlauf *P* in einen Behälter *Q* ab. Von Zeit zu Zeit wird durch *S* zerkleinertes oder geschmolzenes Blei nachgefüllt; bei der Nähe der Schmelze wird das Metall schon vor dem Eintritt in den Ofen flüssig. Da die Speisung von unten erfolgt, bleiben die Verunreinigungen des Bleies (Oxyde u. s. w.) in *S* zurück. Die Salzschicht *W* nimmt eine beträchtliche Menge der frei werdenden Wärme auf, welche ausserdem die im Salz enthaltene Feuchtigkeit vertreibt.

Das amerikanische Patent Ackers, Nr. 743410 vom 5. Juni 1902 betrifft eine Kohlenelektrode für elektrolytische Arbeiten, bei denen hohe Stromdichten verwendet werden. Sie besteht aus einem Kohlenblock, an dessen unterer Oberfläche Vertiefungen angebracht sind, die das Entweichen der Gase erleichtern sollen. An diesem Block sind Kohlenschenkel befestigt, die durch Röhren aus feuerfestem Ton geschützt sind, um den Zutritt von Luft zu der erhitzten Kohle zu verhindern. Die Schenkel sind mit einem Leiter durch Stäbe und letztere durch ein Joch verbunden. Zum Schutz der Verbindung zwischen den Kohlenschenkeln und dem metallischen Leiter dient ein mit Zement gefüllter Kasten. Er hat eine etwas grössere Oberfläche als der Kohlenblock, so dass, wenn eine Reihe

von Elektroden in einem Ofen vereinigt sind, die Kohlenblöcke genügend weit voneinander entfernt sind, um eine Beschickung des Ofens zu gestatten. Diese Elektrode ist besonders für die Elektrolyse von geschmolzenem Kochsalz geeignet. Sie wird zweckmässig aus einer Kohlenmischung hergestellt, die nicht geknetet, sondern unter Druck gestanzt wird. Zur Erhöhung der Leitfähigkeit ist Graphit beigemengt.

## 2. Ashcroft.

Patentiert: England, Nr. 12083 vom 27. Mai 1903.

Diese Erfindung bezieht sich auf eine Methode, den Elektrolyten und die Zwischenelektrode aus flüssigem Metall umzuröhren,

insbesondere mit Bezug auf den Gebrauch von geschmolzenem Blei bei der Erzeugung von Ätznatron oder metallischem Natrium. Die einen Elektrolyten *B*, wie geschmolzenes Chlornatrium, enthaltende elektrolytische Zelle *A* (Fig. 172) enthält eine zentrale Kohlenanode *C* und eine Kathode *D* aus geschmolzenem Blei. In der Mitte des Zellenbodens ist ein Elektromagnet *E* mit einem konzentrischen eisernen Topf so angebracht, dass die magnetischen Kraftlinien die radialen

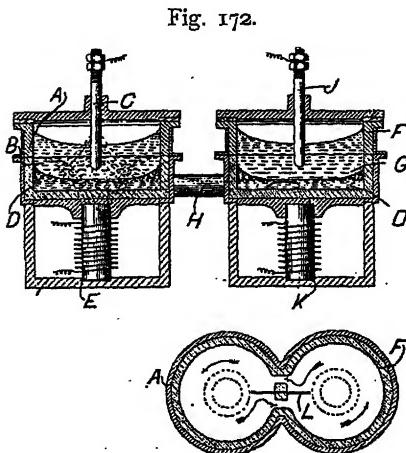


Fig. 172.

Stromlinien rechtwinklig schneiden, wodurch der flüssige Inhalt eine Kreisbewegung erhält. Die Zelle *A* ist mittels zweier Seitenkanäle *H* mit einer zweiten elektrolytischen Zelle *F* verbunden, welche einen Elektrolyten *G*, wie geschmolzenes Ätznatron, eine Nickelkathode *J* und die aus Bleinatriumamalgam bestehende Anode *D* enthält. Der Elektrolyt in der zweiten Zelle rotiert in derselben Richtung wie in der ersten mittels des Elektromagneten *K*, was die Zirkulation der flüssigen Zwischenelektrode durch beide Zellen durch die Röhren *H* veranlasst. In einer abweichenden Form (Fig. 173) haben die beiden Zellen *A*, *F* an ihrem Berührungs punkt einen Überfall *L* und anstatt, dass man zwei getrennte Elektromagnete verwendet, ist einer der Pole eines Hufeisen elektromagneten in ähnlicher Weise unter jeder Zelle angebracht, indem der Überfall

die in einer Zelle rotierende flüssige Elektrode in die andere strömen lässt. In einer anderen Modifikation wird, um den Kreislauf der flüssigen Elektrode *D* hervorzurufen, der Niveaunterschied der Flüssigkeit an der Peripherie und im Centrum benutzt. Die Röhre *H* wird verengt und mündet einerseits an der Peripherie der flüssigen Elektrode im Gefäß *A*, anderseits im Centrum der Elektrode *D* im Gefäß *F*. Die andere Röhre hat ihr eines Ende an der Peripherie der Elektrode *D* im Gefäß *F* und das andere im Centrum derselben im Gefäß *A*.

### 3. Blackmore.

Patentiert: Vereinigte Staaten, Nr. 759798 und 759799.

Das Wesentlichste an diesem Patent ist bei der Verwendung von geschmolzenem Blei als Kathode die Einführung eines Diaphragmas. Dasselbe besteht aus Magnesitstücken, welche auf dem Blei schwimmen, aber ein höheres spezifisches Gewicht als das geschmolzene Salz haben.

### 4. Hulin.

Patentiert: Deutschland, Nr. 79435 vom 15. Juni 1894;  
England, Nr. 23117 vom 28. November 1894;  
Frankreich, „ „ 5. Mai 1894;  
Vereinigte Staaten, Nr. 587830.

Im Nachstehenden ist der Inhalt des D. R.-P. Nr. 79435 wiedergegeben (siehe Fig. 174)<sup>1)</sup>:

Das Halogensalz der Alkali- oder Erdalkalimetalle wird im schmelzflüssigen Zustand unter Anwendung mehrerer Anoden, von denen die eine aus Kohle, die anderen aus dem Schwermetall oder aus einem Oxyd desselben und Kohle bestehen, elektrolysiert.

*A* ist der zur Ausübung des Verfahrens dienende eiserne Schmelztiegel. Um das Alkalischmelzbad wenigstens bei Einleitung der Operation zu schmelzen, bringt man ihn in einen Ofen.

*B* ist das im schmelzflüssigen Zustand befindliche, beispielsweise aus Natriumchlorid bestehende Alkalibad und *C* ein Rohrstützen für den Austritt des frei werdenden Halogens (z. B. Chlor).

Der Deckel *D* aus feuerfestem Material hat Öffnungen erhalten, durch welche die Elektroden hindurchgeführt sind, derart, dass die Öffnungen möglichst gut abgedichtet sind. *E* ist ein Rohr am Boden des Tiegels zum Abstich der gebildeten Legierung, *F* die Verschlussvorrichtung für dieses Rohr und *G* der Sammelfassbehälter.

1) „Jahrbuch der Elektrochemie“, Bd. 2, S. 135.

*H* ist ein grösseres seitliches Rohr, dessen untere Öffnung vollständig im Bade liegt, so dass man das Alkalizalz ohne Öffnung der das Chlor enthaltenden Kammer *I* und infolgedessen ohne Gasverlust und übeln Geruch einbringen kann.

*J* ist die Kohleelektrode, an welcher das Halogen in Freiheit gesetzt wird; dieselbe kann nötigenfalls an einer Metallstange *N*

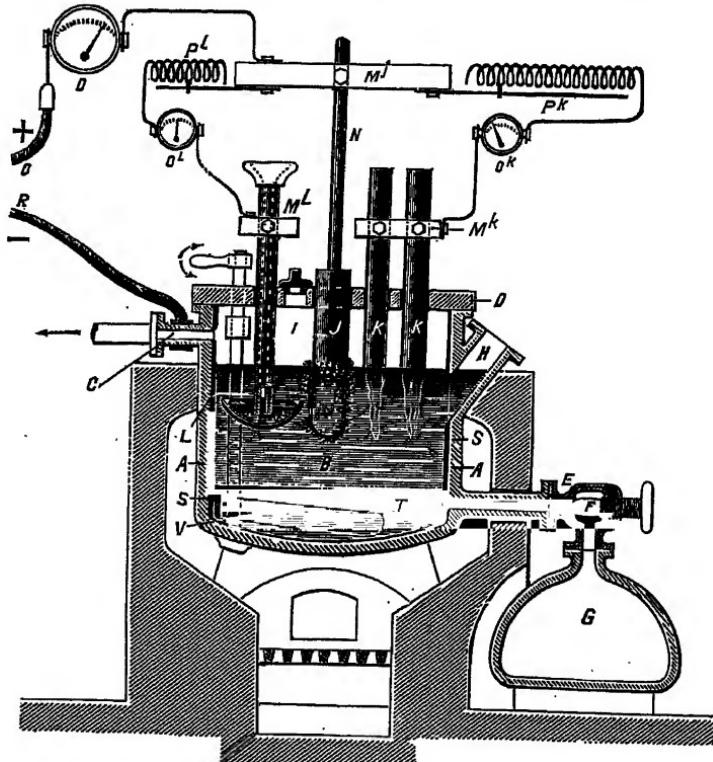


Fig. 174.

aufgehängt sein, während *KK* die zweiteilige, beispielsweise aus zwei Eisenstangen bestehende Metallanode darstellen.

*L* ist ein Anodenträger aus Kohle mit das flüssige Schwermetall enthaltendem Napf, welches Metall durch die oben erweiterte, in der Achse befindliche Bohrung eingeführt werden kann und durch zwei seitliche Löcher unten am Napf in diesen gelangt.

*Mj* *Mk* *Ml* sind metallische Träger für die Anoden. Dieselben dienen zur Zuführung des Stromes nach dessen Teilung und sind mit Druckschraube ausgestattet, welche den Stromschluss herstellt und vermittelst welcher die Anoden nach Belieben gehoben und gesenkt werden können.

Zur Kontrollierung der Stromstärke in jeder der drei Anoden dienen die Ampèremeter  $O O^k O^l$ , während behufs Verteilung des Stromes in den Anoden je ein Ampèremeter und eine Metallanode durch regelbare Widerstände  $P^k P^l$  verbunden ist.

$Q$  und  $R$  sind die beiden von der Stromquelle kommenden Hauptleiter, von denen der negative Stromleiter  $R$  mit dem die Kathode bildenden Tiegel in Verbindung steht.

$S$  ist ein Tiegelfutter, welches, je nach Bedarf, aus verschiedenem Material bestehen kann, bei Chlorid beispielsweise aus Magnesia.

$T$  bezeichnet die Alkalimetalllegierung.

$V$  ist eine gewöhnlich aus Eisen bestehende Rührvorrichtung.

In der Abbildung (Fig. 174) sind die drei Anoden  $K K L$  gleichzeitig in dem Tiegel hängend gezeigt; es ist indessen klar, dass gegebenenfalls nur die eine oder die andere Verwendung zu finden braucht.

Hulin besitzt auch eine Reihe von Patenten über die Herstellung von schwammförmigem Blei bei der Zerlegung der Blei-Alkali-Metalllegierung, sowie von Alkalioxyden, je nach der Art, wie die Oxydation des Alkalimetalles der Legierung durchgeführt wird.

#### 5. Raschen und United Alkali Co.

Patentiert: England, Nr. 13662 vom 4. Juli 1901.

In einer Zelle zur Elektrolyse von festem Salz wird eine flüssige Metallkathode von einer oder mehreren Rinnen  $C$  auf einem bestimmten Niveau unter den Anoden  $D$  gehalten; der Über- schuss an Metall fliesst über jede Rinne in ein Reservoir, welches eine grössere Tiefe

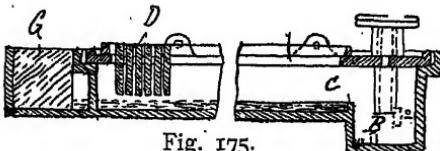


Fig. 175.

haben darf, als der Teil der Zelle, welcher die Kathode enthält. Dieses Reservoir ist mit Öffnungen versehen, um den Elektrolyten ein- und Gas und Metall auszulassen. Die Verbindung mit der Kathode geschieht durch einen Block  $G$ .

#### 6. Vautin.

Patentiert: Deutschland, Nr. 78001 vom 9. Januar 1894;

" " 81710 " 3. Juni 1894;

England, Nr. 13568 vom 12. Juli 1893;

" " 20404;

Frankreich, Nr. 239460 vom 19. Juni 1894;

Vereinigte Staaten, Nr. 541465 vom 25. Juni 1895.

Der Apparat zur Elektrolyse geschmolzener Ätzalkalien besteht aus einem Stahlkessel *B* (Fig. 176), der in seinem zylindrischen Teil durch ein Magnesiafutter geschützt ist, das bis unter die Oberfläche des als Kathode dienenden geschmolzenen Bleies reicht. In Fig. 176 ist *H* der als Anode dienende Kohlenstab; derselbe wird von einem feuerfesten Rohr *K*, das zur Abfuhr des entwickelten Chlors dient, umgeben. Das in den Boden des Kessels *B* eingeführte, oben siphonartig umgebogene Ablassrohr *L* ist außerhalb des Kessels von spiraliformigen Windungen eines Rohres *M* umgeben, welches von einer Kühlflüssigkeit durchströmt wird, deren Zufluss durch einen Hahn *N* geregelt werden kann.

Über der Kathode aus geschmolzenem Blei befindet sich das zu elektrolysierende Chloralkali in geschmolzenem Zustand.

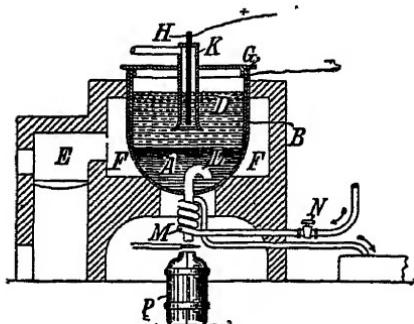


Fig. 176.

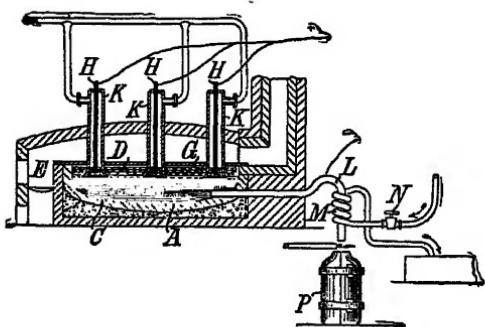


Fig. 177.

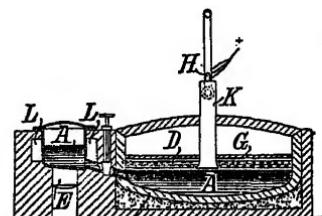


Fig. 178.

Das bei der Elektrolyse entstehende Alkalimetall wird sich mit dem Blei legieren. Die entstandene Legierung kann, wenn durch Schliessung des Hahnes *N* der Eintritt der Kühlflüssigkeit abgesperrt ist, aus dem Kessel *B* ungehindert abfliessen, bis auf den Rest unterhalb der Mündung des Ablassrohres. Wird jedoch während des Ablaufens der Hahn *N* mehr und mehr geöffnet und das Rohr *L* entsprechend gekühlt, so wird das flüssige Metall innerhalb dieses Rohres allmählich erstärren, so dass dadurch der Abfluss aus dem Kessel immer mehr verzögert und schliesslich ganz zum Stillstand gebracht werden kann.

Die aus dem Kessel ausfliessende Legierung kann von einer Form *P* aufgefangen werden. Als Mittel gegen Oxydation kann der Strahl eines reduzierenden oder neutralen Gases dienen, der zwischen der unteren Öffnung des Ablassrohres *L* und der Mündung der Flasche *P* hindurchgeleitet wird. Fig. 177 u. 178 zeigen den bei grösseren Anlagen an die Stelle des Kessels *B* tretenden Flammofenherd *C*, ausgerüstet mit einer grösseren Anzahl Anoden *H*, in Verbindung mit einem Kessel *A* und mit Rost *E*, um das als Kathode zur Verwendung kommende Blei zu schmelzen. Eine den Herd *C* bedeckende Platte *G* dient zum Schutz des Elektrolyten gegen Verflüchtigung<sup>1)</sup>.

---

#### IV. Kapitel.

## Resultate.

---

Bei den in Modane (Savoyen) von Vautin in grösserem Massstab angestellten Versuchen wurde nach Kershaw („Engineering and Mining Journal“, Bd. 67, S. 497 u. 676) ein Strom von 2000 Amp. und 32 Volt in vier Tiegel geleitet. Die Stromdichte soll 2400 Amp. pro Quadratmeter gewesen sein und die elektrische Pferdekraft 1,85 kg Chlor und 1,24 kg Natrium geliefert haben.

Die erforderliche hohe Spannung, sowie der Verlust an Natrium sollen die Ursache sein, dass das Verfahren nicht durchzudringen vermochte.

Die in Gavot-Clavaux errichteten Alkaliwerke, die seit dem Jahre 1897 nach Hulins Verfahren — einem der Vorläufer von Ackers Verfahren — arbeiteten, wurden auf Grund finanzieller und anderer Schwierigkeiten im Jahre 1900 geschlossen.

Das Ackersche Verfahren scheint besseren Erfolg zu haben und sein Urheber hat vom Franklin Institute des Staates Pennsylvania die Elliott Cresson-Medaille erhalten. Der wissenschaftliche Ausschuss dieser Gesellschaft fasst sein Urteil wie folgt zusammen:

Die Vorteile des Ackerschen Verfahrens im Vergleich zu den Verfahren auf nassem Wege sind: 1. seine Schnelligkeit; 2. die

---

1) Hölbling: „Fabrikation der Bleichmaterialien“, S. 115 u. 116.  
Verlag von Springer, Berlin 1902.

hohe Intensität des, jeden Topf durchlaufenden Stromes (der einen Ackerschen Topf durchlaufende Strom genügt für 15 Castner-Zellen); 3. der Wegfall der Verdampfung der Ätzlauge und ihres Verkochens bis zur Trockene; 4. der Wegfall der wässerigen Lösungen, welche besondere Pumpen und ein kompliziertes Zirkulationssystem erforderlich machen; 5. der Wegfall der Quecksilberverwendung.

Die Nachteile des Ackerschen Verfahrens sind: 1. ein starker Verbrauch von elektrischer Energie (6,75 Volt statt 4,5 Volt, also 50 Prozent mehr); 2. schnelle Zerstörung des Apparates; 3. schnelle Zerstörung der Anoden; 4. schwerere Arbeit der an den Töpfen beschäftigten Arbeiter.

Von der Gesamtenergie des angewendeten Stromes dienen 54 Prozent zur vollständigen chemischen Abscheidung des Natriums und des Chlors; 9 Prozent zum Feuerfluss des verwendeten Salzes; 37 Prozent gehen durch Ausstrahlung verloren.

In Betreff der Qualität der fertigen Produkte haben zwei Mitglieder des Ausschusses gefunden, dass der Chlorkalk genau der von Acker gegebenen Analyse entsprach, das Ätznatron aber, obwohl von guter Handelsqualität, mehr Natriumchlorid und -karbonat und weniger Natriumhydrat enthielt. Es wird daher Acker empfohlen, mehr Aufmerksamkeit auf die Verhinderung der Kohlensäureabsorption und besonders des zufälligen Eindringens von Natriumchlorid in das schmelzende Ätznatron beim Auffangen desselben zu verwenden.

Zum Schluss wollen wir noch eine, in „Electrochemical Industry“ 1902, Bd. 1, S. 54, veröffentlichte Besprechung des Ackerschen Verfahrens hier wiedergeben:

Die Gründer der Acker Process Co. sind die Brüder C. E. Acker und A. E. Acker, welche im Jahre 1894 über das Problem durch Elektrolyse von Chlornatrium, Ätznatron und Chlor herzustellen, Versuche anzustellen begannen.

Das in Niagara Falls errichtete Werk liegt 1500 Fuss unterhalb des unteren Maschinenhauses auf einem Grundstück von 10 Acres (4 Hektar) und umfasst einen 80 Fuss breiten und 150 Fuss langen Reduktionsraum, ein noch grösseres Gebäude aus Mauerwerk und Eisen für den Chlorkalkbetrieb, ausserdem eine ausgedehnte Maschinenwerkstatt, eine Messinggiesserei, ein Modellzimmer und grosse Bureaus. Es werden gegen 250 Mann von der Gesellschaft beschäftigt.

Die Idee des Ackerschen, in den an früherer Stelle wiedergegebenen Patenten ausgeführten Verfahrens ist die Elektrolyse von auf geschmolzenem Blei ruhendem geschmolzenen Chlornatrium, in welchem das erstere als Kathode dient. Das Blei-Natriumamalgam wird sodann durch einen Dampfstrahl in einem anderen Teil des Apparates zersetzt und gibt geschmolzenes Ätnatron, welches abfliesst, und Wasserstoff, welches abbrennt. Der Prozess geht in einem schweren gusseisernen, 5 Fuss langen und 2 Fuss breiten Gefäss mit einer 12 Zoll tiefen Höhlung vor sich. Die Seiten über der Oberfläche des am Grunde liegenden geschmolzenen Bleies sind durch eine Bekleidung aus Magnesiablöcken geschützt. An einem Ende befindet sich eine kleine, durch eine unter das Bleiniveau tauchende Zwischenwand abgetrennte Kammer, in welche nur das Blei eindringen kann und wo es von einem direkt hineingetriebenen Dampfstrahl getroffen wird, der das Natrium zu Ätnatron oxydiert. Auf dem Blei wird ein ungefähr 6 Zoll tiefes Chlornatriumbad geschmolzen, in welches vier, als Anoden dienende graphitierte Kohlenblöcke tauchen. Die unteren Flächen dieser Blöcke sind 14 Zoll lang und  $7\frac{1}{2}$  Zoll breit und reichen bis zu einer Entfernung von  $\frac{3}{4}$  Zoll vom geschmolzenen Blei hinunter. Die Blöcke sind 3 Zoll dick und werden von fünfzölligen runden, 12 Zoll langen schweren, graphitierten Kohlenblöcken festgehalten, von denen je zwei in jeden Kohlenblock geschraubt sind. Die oberen Enden dieser Stäbe sind in feuerfeste Ziegelsteine eingelassen, welche einen Teil der Ofendecke bilden; eine elektrische Verbindung wird durch schwere  $1\frac{1}{2}$  Zoll dicke Messingstäbe hergestellt, welche in dieselben gegossen und weiter oben mit Kupferstäben verbunden sind, welche letztere durch Klammern an der oberen Hauptleitung festgehalten werden. Ferner ist das obere Ende des Ofens mit feuerfesten Tonziegeln leicht geschlossen, welche nicht sehr dicht zu sein brauchen, da das Chlor in Seitenkanälen durch starken Zug fortgeführt wird, so dass keines in den Raum entweichen kann. Das nötige Salz kommt durch einen Trichter aus dem oberen Stockwerk und wird zwischen den Ofen und auf einem Teil des Deckels aufgehäuft, so dass es vor dem Laden trocken und warm wird.

Der elektrolytische Schmelzraum hat Platz für 54 Öfen, in vier Reihen, von denen 40 bis 45 im Betrieb sind, während die übrigen repariert werden. Der Strom von 3000 Pferdestärken wird 1500 Fuss weit von der Krafterzeugungsstation als direkter Gleichstrom von 8000 Amp. entsandt und erreicht das Werk mit einer

Spannung von 275 Volt; die Leitungskabel sind für eine Hälfte des Weges aus Kupfer, für die andere aus Aluminium. Die Töpfe werden alle in Serie geschaltet, so dass die Betriebsspannung 6 bis 7 Volt für jeden Ofen beträgt. Die vier Elektrodenblöcke führen daher jeder einen Strom von ungefähr 2100 Amp. zu, was an der unteren Oberfläche eine Stromdichte von ungefähr 2750 Amp. auf den Quadratfuss gibt. Dadurch erhält sich die Temperatur des Bades auf 850 Grad C. — kirschrot —, also etwa 75 Grad über dem Schmelzpunkt des Salzes. Es wird in diesem Verfahren gesucht, dem Schmelzpunkt des Salzes so nahe wie möglich zu bleiben, um die Rückauflösung des Natriums und Rückzersetzung, die bei höheren Temperaturen stattfinden, zu verhindern. Das geschmolzene Salz sieht sirupartig aus und hat Silberglanz, wie geschmolzenes Metall. Die Arbeiter regulieren die Temperatur durch Heben und Senken der Elektroden und durch Laden von frischem Salz, sobald das Niveau des Bades sinkt; auch müssen sie oft die sich zwischen den Kohlenstäben bildende Kruste mit einer Stange aufbrechen. Das Salz stammt aus den nahen New Yorker Salzlagern, kostet 3 Dollar die Tonne und wird vor dem Gebrauch nicht gereinigt. Die stromleitenden Hauptstangen sind aus Kupfer, 9 Quadratzoll im Querschnitt und nehmen 900 Amp. pro Quadratzoll auf, was eine reichliche Dimensionierung ist, da Aluminiumleiter bei nur  $\frac{2}{3}$  der Leistungsfähigkeit des Kupfers bisweilen ebenso stark belastet werden.

Der Dampfstrahl in der Kammer am Ende des Topfes wird unter dem Blei, aber in senkrechter Richtung, nach oben hin eingelassen. Der Strahl trifft eine gewölbte Fläche, wodurch das Material in die dritte Kammer hinuntergetrieben wird, welche ungefähr 6 Zoll breit und 10 Zoll lang ist und in welcher das Blei und das Ätznatron geschieden werden, indem das letztere aus dem Ofen über einen gusseisernen Schnabel abläuft, das Blei zu Boden sinkt und zurück in die Reduktionskammer des Ofens geht, während der entwickelte Wasserstoff aus der Ausgussröhre strömt, abbrennt und mittels eines sechszölligen Blechrohres in eine Esse geführt wird. Das geschmolzene Ätznatron fliesst in eine blecherne Pfanne, wo es jede Stunde entfernt wird. Der Durchschnittsertrag eines Ofens ist ein 25 pfündiger Kuchen pro Stunde. Da der Sollbetrag an Ätznatron, der der angewandten Stromstärke entspricht, 26,9 Pfund pro Stunde beträgt, so ist der Durchschnittsnutzeffekt 93 Prozent. Jedoch muss als anderer Faktor für die Beurteilung des Verfahrens die Betriebsspannung in Betracht gezogen werden.

Nach Acker sind theoretisch 4,2 Volt nötig, um Chlornatrium in Natrium und Chlor zu zerlegen; da aber Natrium sich sehr leicht mit Blei verbindet, ist es wahrscheinlich, dass die Erzeugung des Amalgams bloss 3,5 Volt erfordert. Da 6 bis 7 Volt pro Ofen verbraucht werden, so werden durchschnittlich 3 Volt in Wärme umgesetzt. Die Berechnung zeigt, dass von dieser entwickelten Wärme  $\frac{1}{6}$  zum Schmelzen des Salzes dient, während  $\frac{5}{6}$  durch Strahlung, Leitung, Widerstand der Leiter und Kontakte verloren gehen. Oder, wenn die Gesamtenergie des Stromes in Betracht gezogen wird, kann man — immer noch nach Acker — sagen, dass 54 Prozent für die elektrochemische Reaktion, 7 Prozent für Schmelzen des Salzes verbraucht werden, und 39 Prozent durch Strahlung und Leitung verloren gehen.

Die festen Ätznatronkuchen werden aus den Pfannen genommen und gleiten auf einer schießen Ebene in die gusseisernen Schmelztöpfe von 8 Fuss Durchmesser. Hier werden sie geschmolzen, 6 Stunden stehen gelassen und in blecherne Trommeln geschaufelt, die 2 Fuss Durchmesser bei 4 Fuss Höhe haben und jede 750 Pfund enthalten. Die Gesamtproduktion beträgt 23000 Pfund Ätznatron täglich.

Das Chlorgas wird mittels eines mächtigen, 15 Fuss im Durchmesser messenden, von einem Motor getriebenen Ventilators aufgesaugt und durch 30 Hasencleversche Absorptionsapparate getrieben, von denen jeder aus sechs übereinander stehenden, bei 2 Fuss Durchmesser, 20 Fuss langen Zylindern besteht, in welchen sich Arme langsam in abwechselnder Richtung drehen. Die 50 Pfund gelöschten Kalk, welche stündlich in den oberen Zylinder abgeladen werden, werden langsam durch die Schraubenbewegung von einem Zylinder in den anderen getrieben, bis sie nach 24 Stunden in den Entladetrichter gelangen, während das mit Luft gemischte Chlorgas nach der entgegengesetzten Richtung durch den Apparat und in einen weiter liegenden Scrubber geht, wo die letzten Spuren von Chlor entfernt werden. Die ganze Einrichtung behandelt täglich 21000 Pfund Chlor, verbraucht 36000 Pfund gelöschten Kalk und produziert 57000 Pfund Chlorkalk.

Nach Acker betragen, wenn Salz 3 Dollar die Tonne kostet und die Kraft mit 15 Dollar pro Jahrespferd eingesetzt wird, die Kosten des Rohmaterials zur Herstellung einer Tonne Ätznatron 4,50 Dollar, für Kraft 11 Dollar, für Dampf und Umschmelzen 50 cents, Arbeit und Reparatur wahrscheinlich 14 Dollar, zusammen 40 Dollar, wovon der Wert des Chlors zur Herstellung von Chlor-

kalk abzuziehen ist. Jeder Dollar Gewinn am Verkauf von Chlor-kalk bedeutet eine Verminderung von 2,50 Dollar per Tonne der Nettokosten des Ätznatrons. Im Vergleich zu dem nassen Verfahren verbraucht das Ackersche mehr Kraft und erfordert mehr Apparateparatur, aber weniger kostspielige Einrichtungen und Apparate und bedarf nicht des Eindampfens der kaustischen Laugen.

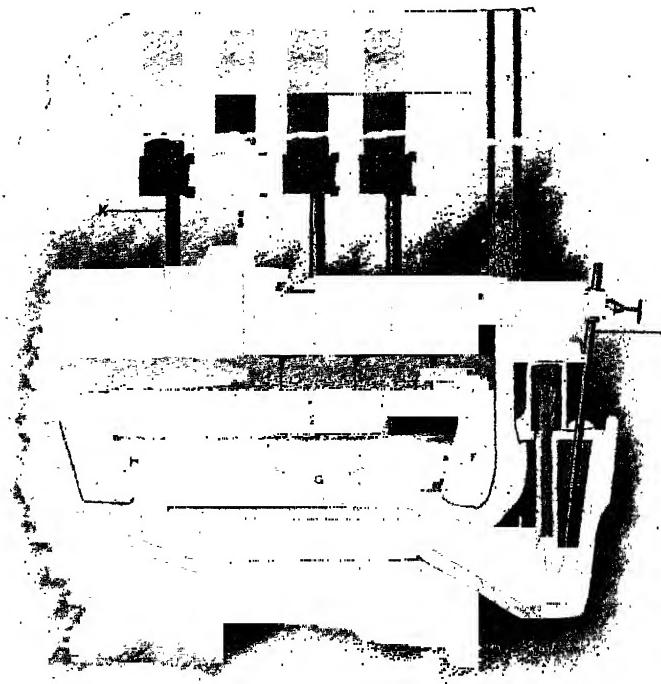


Fig. 179.

Anderseits beurteilt Clinton Paul Townsend („Electrical World and Engineer“, Bd. 39, S. 585) das Ackersche Verfahren folgendermassen: Durch ein einfaches und kühnes Verfahren hat Acker die doppelte Schwierigkeit bei der Elektrolyse auf trockenem Wege, nämlich sekundäre Reaktionen und die Schwierigkeiten bei Anwendung hoher Temperaturen überwunden. Es besteht darin, durch das geschmolzene Amalgam einen Dampfstrahl zu leiten, um das Natrium zu oxydieren und zugleich das Blei in eine lebhafte Bewegung ausserhalb der Anoden zu versetzen, damit die langsame Verbreitung des Amalgams durch mechanische Mischung ersetzt wird.

Einige Worte genügen zur Erklärung der beistehenden Abbildungen (Fig. 179 bis 181): Die Schmelztöpfe (Öfen) sind aus Eisen und bestehen nur aus zwei Stücken: 1. dem Hauptteil, welcher den Elektrolyten enthalten soll und mit einer horizontalen Scheidewand versehen ist, die die obere Kammer von der unteren

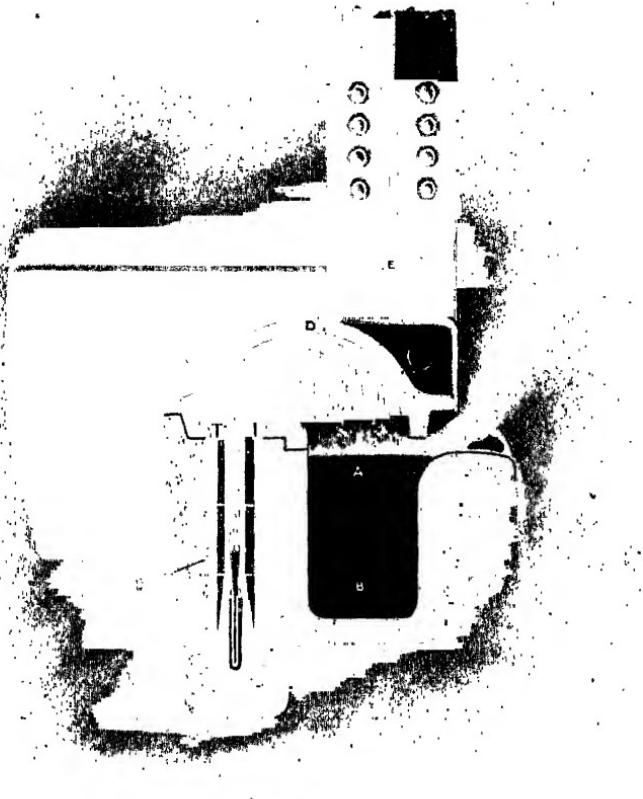


Fig. 180.

trennt; diese beiden Kammern (Fig. 179) kommunizieren an einem Ende untereinander, die obere Kammer am anderen Ende mit einem Gefäß, in welches der Dampf eingeblasen wird; 2. dem Deckel für dieses letztere Gefäß, welches dazu bestimmt ist, das geschmolzene Bleiamalgam vom Ätznatron und Wasserstoff zu scheiden; diese Mischung wird durch einen Dampfstrahl in eine obere Kammer getrieben, wo die drei Produkte sich rasch trennen; der Wasserstoff brennt frei an der Öffnung, das wasserfreie Ätz-

natron fliesst obenaufschwimmend nach besonderen Sammlern und das Blei kehrt durch Rohre in die obere Kammer des Elektrolyseurs zurück. Ein starkwandiges Stahlrohr führt den Dampf in den Scheideraum und bildet so eine Art Strahlpumpe, welche die Kathode direkt in Bewegung setzt.

Die Anoden (vier für jeden Ofen) sind aus graphitierter Kohle und haben eine wirksame Oberfläche von  $7\frac{1}{2} \times 14$  Zoll; sie lassen jede 2000 Amp. durch, d. h. 19 Amp. für den Quadratzoll. Diese von der International Acheson Graphite Company

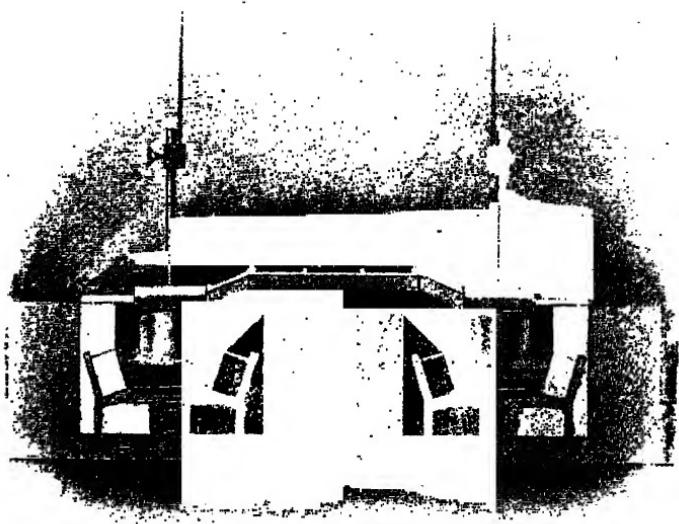


Fig. 181.

hergestellten Anoden werden von dem Bad absolut nicht angegriffen, d. h. sie werden nicht angefressen, erleiden keine eigentliche chemische Veränderung und nutzen sich nur aus mechanischen Ursachen ab, besonders an den Enden, wo sie mit den Kupferstangen verbunden sind. Übrigens ist die Frage der Dauerhaftigkeit der Anode bei Feuerfluss viel weniger wichtig als bei wässrigen Lösungen, denn im ersten Fall ist kein Oxydationsmittel und auch keine Möglichkeit vorhanden, dass sich ein solches bildet; folglich dauern gewöhnliche kompakte Kohlen oder mit einer gewissen Menge Graphit überzogene Kohlen ebensolange wie Blöcke aus graphitierter Kohle. Der Vorzug der letzteren beruht auf der grösseren Leichtigkeit, mit der sie geformt werden können und

auf ihrer grösseren elektrischen Leitfähigkeit, welche es möglich macht, einen kleineren Querschnitt zu verwenden. Eine Schicht von basischem Zement schützt die Leitungen an ihren Anschlüssen an die Anoden.

Die Öfen sind innen mit Magnesitsteinen ausgekleidet, welche den in den Stahlöfen verwendeten ähneln. Diese Steine werden ohne Mörtel eingebaut und sind zur grösseren Festigkeit nach hinten abgeschrägt; der Elektrolyt dringt in die Zwischenräume, wird hart und sichert so eine feste Wand, die weder vom Elektrolyten, noch von den Produkten der Elektrolyse angegriffen werden kann.

Die jetzige Fabrik hat 45 solcher Öfen (Töpfe), dazu elf Reserveöfen. 3250 Pferdekräfte werden von der Niagara Falls Hydraulic Power Manufacturing Company geliefert, 8000 Amp. bei 300 Volt Spannung; die Übertragung geschieht direkt von der Zentralstation nach der 1500 Fuss entfernten Fabrik mittels dicker Aluminiumleitungen. Die Gesellschaft bedarf demnach keiner Umformer.

Die Fabrik wurde im Dezember 1900 in Gang gesetzt und hat seitdem kontinuierlich gearbeitet, mit Ausnahme einer Woche, als die Stromlieferung infolge eines in der Zentralstation ausgebrochenen Brandes unterbrochen war.

Die erforderliche elektromotorische Kraft zwischen den Elektroden des erhitzten Ofens beträgt 7 Volt, und da die Stromstärke 2000 Amp. pro Anode, d. h. 8000 Amp. pro Ofen beträgt, so verbraucht jeder Ofen 75 Pferdekräfte und produziert täglich durchschnittlich 581 Pfund wasserfreies Ätznatron, während die entsprechende Menge Chlor in die Chlorkalkapparate geführt wird. Das aus dem Ofen kommende Ätznatron ist wasserfrei, wieviel Dampf auch immer eingeblasen wird, um die Bewegung hervorzurufen. Es ist dies eine Folge der hohen Temperatur, bei welcher die Hydratbildung unmöglich ist, wie hoch auch der Überschuss an Feuchtigkeit sein mag. Beim Abfliessen aus dem Ofen ist das Ätznatron grau oder oft grün, infolge des Vorhandenseins minimaler Quantitäten Eisen und vielleicht von Manganaten; die Klärung erfolgt durch Stehenlassen während einiger Stunden. Späteres Eindampfen oder Konzentrieren sind natürlich nicht nötig. Das Ätznatron besitzt beim Verlassen des Ofens wahrscheinlich den höchsten praktisch erreichbaren Grad an Konzentration.

Bei der Herstellung von Ätznatron auf industriellem Wege, auf nassem oder trockenem Wege, genügt es nicht, den Herstellungspreis aus der Anzahl der erforderlichen Pferdekräfte allein abzuleiten;

denn es sind noch zahlreiche andere Faktoren von fast gleicher Wichtigkeit zu berücksichtigen. Der Nachteil der Schmelzäder hängt nicht, wie oft behauptet wird, mit der schnellen Abnutzung des Materials, auch nicht mit den bei der Behandlung des Elektrolyten oder seiner Produkte auftretenden Schwierigkeiten zusammen, sondern beruht auf der Tatsache, dass dieses Verfahren mehr Strom erfordert. Anderseits aber wird dieser Nachteil von der Konzentrierung der Energie auf eine kleinere Apparatur mehr als aufgewogen, denn diese Konzentrierung ist eine so grosse, dass im Verhältnis zur Ausdehnung des elektrolytischen Werkes die Produktion sehr bedeutend ist. Aus demselben Grund ist die gesamte Abnutzungsquote pro Tonne Produkt eine verhältnismässig geringe.

Es muss auch berücksichtigt werden, dass das trockene Verfahren kein weiteres Eindampfen von Laugen erfordert. Eine Einheit, welche 8000 Amp. verwendet und nahezu 600 Pfund Ätznatron erzeugt, ist nur ein relativ kleiner elektrolytischer Ofen mit vier Anoden; das Verfahren scheint sich deshalb besonders für die Ausbeutung im grossen zu eignen, wo ein Maximalertrag pro Apparateneinheit erstrebt wird. Es ist auch durchführbar, das schmelzende Salz aus grossen Schmelzöfen in die beschriebenen elektrolytischen Apparate zu leiten und den frei werdenden Wasserstoff wenigstens teilweise zum Schmelzen des Salzes zu verwenden.

Um es verständlich zu machen, dass die elektrolytische Zersetzung des feuerflüssigen Chlornatriums ganz besondere Schwierigkeiten bietet, genügt der Hinweis, dass man auf diese Weise, wenn gleich als Legierung, Natrium, ein kostbares und viel teureres Metall als Ätznatron, erhält und zugleich Chlor gewinnt. Es ist wahrscheinlich, dass die Trennung des Natriums vom Blei möglich wäre. Und dennoch ist es nicht diesem Verfahren gelungen, die Natriumindustrie zu einer elektrischen zu machen. Die Elektrolyse des Ätznatrons liefert gegenwärtig das ganze in der Industrie verwendete Natrium. Man hat also darauf verzichtet, das wahre Natriumerz, das billige Seesalz als Ausgangspunkt zu nehmen. Das Natrium wird in einem schon verarbeiteten Produkt gesucht, das 10 oder 20 mal teurer ist, man verzichtet ausserdem auf das Nebenprodukt, das Chlor, und gelangt dennoch zum selben Ziel. Das ist ein klarer Beweis dafür, dass die praktische Elektrolyse des geschmolzenen Chlorids unendlich viel schwieriger ist.

## Namenverzeichnis.

- |   |                                |   |
|---|--------------------------------|---|
| Acheson 10.                                     | Crudo 68. 150.                 | Hermite 79. 149.                            |
| Acker 28. 184. 196.                             | Curletti 157.                  | Hetherington 181.                           |
| Alsberge 34. 149.                               | Danneel V.                     | Höbling VI. 195.                            |
| Aluminium Co. 155.                              | Davy 181.                      | Holborn 175.                                |
| American Alkali Co.<br>53. 150. 157.            | Denso 15.                      | Holland 29.                                 |
| Anderson 38. 150.                               | Despeissis 68. 149.            | Hopkinson 159.                              |
| Applegarth 42. 149.                             | Donkin 21. 70. 149.            | Hulin 28. 29. 182. 191.                     |
| Arlt 40. 149.                                   | Dubosc 79. 149.                | Hurter 181.                                 |
| Askenasy 175.                                   | Edser 71. 150.                 | Jorre 11.                                   |
| Ashcroft 190.                                   | Elektron-Griesheim 75.<br>150. | Kellner 13. 14. 19. 28.<br>29. 30. 82. 149. |
| Atkins 42. 149.                                 | Engelhardt 5.                  | Kelly 98. 150.                              |
| Barsano 44. 150.                                | Entz 71. 149.                  | Kelvin, Lord 139. 150.                      |
| Bell 44. 150.                                   | Erba 157.                      | Kershaw 29. 195.                            |
| Berthelot 21.                                   | Faraday 3. 23.                 | Kohlrausch 27.                              |
| Bevan 159.                                      | Foerster 10. 11. 15.           | Kynaston 100. 150.                          |
| Bird 29.  | Gerlach 177.                   | Koch 101. 149.                              |
| Bisazza 68. 150.                                | Gilmour 73. 151.               | Kurlbaum 15.                                |
| Blackmore 191.                                  | Grabau 181.                    | La Cour und Rink 104.<br>150.               |
| Borchers 28. 153. 169.<br>181.                  | Girard 10.                     | Le Sueur 106. 150.                          |
| Boult 53. 150.                                  | Glaser 24. 27.                 | Litzelmann 107. 150.                        |
| Brunel 53. 150.                                 | Graham 72. 150.                | Lorenz 15.                                  |
| Bunsen 181.                                     | Greenwood 72. 151.             | Lummer 15.                                  |
| Burghardt 181.                                  | Griesheim-Elektron 75.<br>150. | Lunge 19. 159.                              |
| Caspari 17.                                     | Grognot 76. 150.               | Mactear 108. 151.                           |
| Castner 6. 19. 22. 28.<br>29. 54. 61. 148. 149. | Gurwitsch 76. 151.             | Mathiesen Alkali<br>Works 33. 156.          |
| — Electrolytic Alkali<br>Co. 62. 151.           | Haber 21.                      | Mauran 54.                                  |
| — Kellner Co. 71. 155.                          | Haussener 28.                  | Merry 112. 150.                             |
| Commercial Develop-<br>ment Co. 71. 157.        | Häussermann 159. 163.          | Michel 108. 150.                            |
| Côte 64. 150.                                   | Hargreaves 29.                 | Mauran (Castner) 54.                        |
| Corrado 67. 151.                                | Helmholtz 3. 17.               | Müller 109. 150                             |
| Cross 159.                                      | Heraeus 13. 14.                | Muspratt 181.                               |

Nashola Co. 111. 150.  
Nernst 41.  
Nettl 14.  
Noble 112. 150.  
Nolf 113. 149.  
**Öttel** 3.  
**Paterson** 17.  
Pierron 64. 150.  
**Raschen** 193.  
Reed 117. 151.  
Rink (La Cour) 104.  
150.  
Rhodin 28. 19. 149.  
Richard 108. 150.

Richardson 29. 122.  
149.  
Roepper 123. 150. 181.  
Romani 123. 151.  
Rosenbaum 124. 149.  
**Sack** 21.  
Scholl 181.  
Sinding - Larsen 30.  
126. 149.  
Solvay 132. 150.  
— & Co. 155.  
Sprösser 11. 20.  
Stoerk 182.  
Störmer 14. 23. 136. 149.  
Street 10.  
Swinburne 159.

Tailfer 107. 150.  
Thomson 139. 150.  
Townsend 200.  
Truesdell 141. 151.  
**United Alkali Co.** 193.  
Vautin 141. 149. 193.  
**Walker** 17.  
Wehrlin 15.  
Werdermann 181.  
Wildermann 142. 150.  
Wilhelm 108. 150.  
Wilson 147. 151.  
Winteler 12.  
**Zellner** 10. 12.

---

Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

# Jahrbuch der Elektrochemie und angewandten physikalischen Chemie.

Begründet und bis 1901 herausgegeben von  
**Prof. Dr. W. Nernst** und **Prof. Dr. W. Borchers.**

## Berichte

über die

## Fortschritte des Jahres 1904.

## Unter Mitwirkung der Herren

Dr. P. Askenasy-Nürnberg, Prof. Dr. K. Elbs-Giessen, Privatdozent Dr. F. Harms-Würzburg, Direktor Ingenieur J. Hess-Lechbruck, Privatdozent Dr. H. Ley-Leipzig, Privatdozent Dr. J. Meyer-Breslau, Dr. M. Mugdan-Nürnberg, Privatdozent

Dr. O. Sackur-Breslau

herausgegeben von

**Dr. phil. Heinrich Danneel, Breslau.**

937 Seiten mit 160 Abbildungen. Preis Mk. 28,—.

Die früher erschienenen Bände können einzeln nachbezogen werden. Bei gleichzeitiger Bestellung aller älteren Jahrgänge tritt eine Preismässigung ein, und zwar werden geliefert:

Band I bis IX zum Gesamtpreise von Mk. 112,— statt Mk. 159,—,  
" I " X " " " 135,— " " 185,—.

I. Jahrgang. 1894. 274 Seiten mit 163 Abbildungen. Preis Mk. 10.—.

<b>II.</b>	<b>1895.</b>	300	"	"	197	"	"	"	12,-
<b>III.</b>	<b>1896.</b>	359	"	"	204	"	"	"	14,-
<b>IV.</b>	<b>1897.</b>	412	"	"	206	"	"	"	15,-
<b>V.</b>	<b>1898.</b>	496	"	"	195	"	"	"	20,-
<b>VI.</b>	<b>1899.</b>	432	"	"	204	"	"	"	16,-
<b>VII.</b>	<b>1900.</b>	596	"	"	196	"	"	"	24,-
<b>VIII.</b>	<b>1901.</b>	726	"	"	226	"	"	"	24,-
<b>IX.</b>	<b>1902.</b>	750	"	"	137	"	"	"	24,-
<b>X.</b>	<b>1903.</b>	930	"	"	137	"	"	"	26,-

## Moderne Chemie.

Von Sir **William Ramsay**, K. C. B., D. Sc. Ins Deutsche übertragen von Dr. **Max Huth**, Chemiker der Siemens & Halske A.-G., Berlin.

I. Teil: **Theoretische Chemie.** Preis Mk. 2,—, in Ganzleinenband Mk. 2,50.

II. Teil: **Systematische Chemie.** Preis Mk. 3,—, in Ganzleinenband Mk. 3,50.

## Einführung in die Thermodynamik auf energetischer Grundlage.

Von Dr. **Julius Meyer**, Privatdozent an der Universität Breslau. Preis Mk. 8,—.

## Die Elektrochemie der organischen Verbindungen.

Von Dr. **Walther Löb**, Privatdozent an der Universität zu Bonn. Dritte erweiterte und umgearbeitete Auflage von: *Unsere Kenntnisse in der Elektrolyse und Elektrosynthese organischer Verbindungen.* Preis Mk. 9,—.

## Übungsbeispiele für die elektrolytische Darstellung chemischer Präparate.

Zum Gebrauch im Laboratorium für Chemiker und Elektrochemiker. Von Dr. **Karl Elbs**, o. Professor und Direktor des Laboratoriums für physikalische und organische Chemie an der Universität Giessen. Mit 8 Abbildungen im Texte. In Ganzleinenband Mk. 4,—.

## Grundriss der reinen u. angewandten Elektrochemie.

Von Dr. phil. **P. Ferchland**. Mit 59 Abbild. im Text. Preis Mk. 5,—.

## Über die Ausbildung des Elektrochemikers.

Vortrag, gehalten auf der VII. Hauptversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft in Zürich. Durch Anmerkungen und einen Anhang erweitert von **Richard Lorenz**, o. Professor am eidg. Polytechnikum in Zürich. Preis Mk. 2,—.

## Mikrographische Analyse der Eisen-Kohlenstofflegierungen.

Von **F. Osmond**. Übersetzt aus dem Französischen von **L. Heurich**. Mit 4 Abbildungen und 10 Tafeln. Preis Mk. 3,—.

## Über die Oxydation des Stickstoffes in der Hochspannungsflamme.

Von Privatdozent Dr. **Johs. Brode**. Mit 19 Abbild. Preis Mk. 2,50.

## Die Elektrolyse wässriger Metallsalzlösungen.

Mit besonderer Berücksichtigung der in der Galvanoplastik üblichen Arbeitsweisen. Von Dr. **Eduard Jordis**. Mit 11 Abbildungen und 2 Tafeln. Preis Mk. 4,—.

## Elektrochemische Übungsaufgaben.

Für das Praktikum sowie zum Selbstunterricht zusammengestellt von Dr. **Felix Oettel**. Mit 20 Abbildungen im Texte. Preis Mk. 3,—.

## Über die Bedeutung der Elektronentheorie für die Chemie.

Antrittsvorlesung, gehalten zur Erlangung der venia legendi für Chemie an der Universität Breslau von Dr. **Otto Sackur**. Preis Mk. 1,—.